

N° d'ordre :

144

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour l'obtention du grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES

par

PIERRE BLAZY

Première Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE FLOTTATION PELLICULAIRE

Deuxième Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues publiquement le 30 Avril 1958 devant la commission d'examen

JURY :

MM. M. ROUBAULT	<i>Président</i>
J. BOLFA	} <i>Examineurs</i>
R. COPPENS	
M. SPADA	<i>Invité</i>

Extrait de

SCIENCES DE LA TERRE, Tome VIII (1961), nos 3-4, pp. 261-376, 17 fig., 86 tabl.

NANCY, 1962.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555808_0027

THÈSES
présentées à la
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
pour l'obtention du grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES
par
PIERRE BLAZY

Première Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES PHÉNOMÈNES
DE FLOTTATION PELLICULAIRE

Deuxième Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues publiquement le 30 Avril 1958 devant la commission d'examen

JURY :

MM. M. ROUBAULT	<i>Président</i>
J. BOLFA	} <i>Examineurs</i>
R. COPPENS	
M. SPADA	<i>Invité</i>

Extrait de
SCIENCES DE LA TERRE, Tome VIII (1961), n^{os} 3-4, pp. 261-376, 17 fig., 86 tabl.
NANCY, 1962.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY



ADMINISTRATION :

Doyen : M. URION

Assesseur : M. ECHEVIN

Secrétaire : M. LAPOINTE

HONORARIAT :

Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS E., GUTTON, CROZE, DARMOIS G., RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN, LONGCHAMON.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS :

MM. CORNUBERT, Chimie organique.
CHEVALLIER, Physique.
URION, Chimie biologique.
DELSARTE, Analyse supérieure.
RÉMY, Zoologie.
ROUBAULT, Géologie.
LETORT, Chimie minérale.
GUÉRIN, Chimie industrielle.
N..., Chimie physique et électrochimie.
VEILLET, Biologie animale.
N... Mathématiques appliquées.
ECHEVIN, Botanique.

MM. WAHL, Chimie organique industrielle.
BARRIOL, Chimie théorique.
N..., Physique appliquée.
BIZETTE, Physique.
GUILLIEN, Electronique.
GIBERT, Génie chimique.
HERVÉ, Calcul différentiel et intégral.
LEGRAS, Mécanique rationnelle.
CHAPELLE, Physique.
DAVID, Chimie biologique.
BOLFA, Minéralogie.
NICLAUSE, Chimie.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. WERNER, Botanique.
AUBRY, Chimie.
FAIVRE, Physique de l'état métallique.
FRUHLING, Radiotechnique.
GAYET, Physiologie.
COMOJET, Mécanique physique.
MANGENOT, Phytopathologie.
LIONS, M.M.P.
GARNIER, Agronomie.
BRUHAT, Mathématiques générales.
COPPENS, Radiogéologie.
DUVAL, Chimie.
SADRAN, Géochimie.

MM. CHAPON, Chimie biologique.
HADNI, Physique.
M^{me} ROIZEN, Physique.
MM. HILLY, Géologie de la Lorraine.
MALAPRADE, Chimie.
RÉGNIER, Chimie minérale.
LE GOFF, Génie chimique.
KERN, Minéralogie.
WEPPE, Minéralogie appliquée.
BERNARD, Géologie.
LERMUSIAUX, Physique Appliquée.
ARAGNOL, Mathématiques.

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES PHÉNOMÈNES
DE FLOTTATION PELLICULAIRE**



AVANT-PROPOS

Il m'est agréable d'exprimer ici mes profonds sentiments de gratitude à tous ceux qui m'ont permis d'accomplir ce travail.

Elève-Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière, j'ai été attiré, dès les premiers stages miniers, par les problèmes techniques et scientifiques que pose l'industrie minière. Je me suis délibérément orienté dès la fin de ma scolarité dans une branche spécialisée de cette industrie : le traitement des minerais.

Cette discipline fait l'objet d'un enseignement tout particulier à l'Ecole de Géologie depuis une vingtaine d'années. En effet, le Professeur Marcel Roubault, bien avant la deuxième guerre mondiale, fut persuadé de l'importance que prendraient dans l'avenir la technique et la recherche dans le domaine de la préparation mécanique des minerais. Il entreprit dès 1939 la réalisation d'un laboratoire moderne répondant à ces buts. L'opiniâtreté, le dynamisme que nécessitèrent la création du premier atelier pilote dans les bâtiments de l'Ecole, puis la construction actuellement en cours d'une véritable usine-pilote, constitue pour un jeune homme autant de leçons d'autorité et de ferme détermination. Que le travail que constitue le présent mémoire, fruit de recherches accomplies sous sa bienveillante direction, soit un hommage public aux efforts et à l'action permanente que le Professeur Marcel Roubault déploya dans le domaine de l'industrie minière.

Parmi les spécialistes français qui furent mes guides, ma reconnaissance va en tout premier lieu à M. Mario Spada. J'ai commencé à l'apprécier lors d'un stage au Maroc : il dirigeait les laveries des mines de Zellidja. Lorsqu'il vint diriger les services de traitement des minerais de l'E. N. S. G., je retrouvai avec lui la même atmosphère vivante et active que j'avais connue en Afrique du Nord. Je bénéficiai de sa confiance totale et de sa large expérience : ainsi le travail de chaque jour, les conseils qu'il me prodigua, me guidèrent dans l'apprentissage du métier d'homme et de chercheur.

M. Robert Testut, Directeur Technique de la Société Minerais et Métaux, voulut bien mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire. De plus, je trouvai toujours auprès de lui une attention encourageante et une grande perspicacité.

Je dois aussi mes remerciements à M. J. Bolfa, mon ancien Professeur, actuellement titulaire de la chaire de minéralogie de la Faculté des Sciences de Nancy, et à M. R. Coppens, Maître de Conférences à la même Faculté. Ils m'accordèrent toujours leur amitié et leur compréhension.

Je tiens à remercier spécialement M. P. Bristiel, Secrétaire Général à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie. Il mit à ma disposition tous les moyens qu'il possédait et cela, avec une bonté discrète et une gentillesse spontanée.

J'ai trouvé auprès de M^{lles} Fray et Tavernier, chimistes, la compétence et le dévouement; auprès de mes amis chercheurs, une critique constance de mes résultats, auprès de mes amis MM. Magnol, Marqués, Rugraff et Devittori, la collaboration entière de l'équipe sans laquelle toute recherche est vouée à l'échec.

P. B., avril 1958.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE FLOTTATION PELLICULAIRE ⁽¹⁾

par Pierre BLAZY ⁽²⁾

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	265	ZUSAMMENFASSUNG	266
SUMMARY	266	INTRODUCTION	266

I. — FLOTTATION PELLICULAIRE ET AGGLOMERATION

1. — DÉFINITION DE LA FLOTTATION PELLICULAIRE - APPLICATIONS	267	2.2. — Facteurs de l'agglomération	271
1.1. — Alimentation sèche	267	2.3. — Applications de l'agglomération .	272
1.2. — Alimentation humide	268	A) <i>Procédé de séparation volumétrique</i>	272
1.3. — Caractéristiques du traitement .	270	B) <i>Procédés de séparation gravimétrique</i>	272
2. — DÉFINITION DU PROCÉDÉ DE L'AGGLOMÉRATION - FACTEURS QUI LE RÉGISSENT ET APPLICATIONS	270	3. — COMPARAISON DES PROCÉDÉS D'AGGLOMÉRATION ET DE FLOTTATION PELLICULAIRE	273
2.1. — Historique du procédé	270	4. — BUT DE L'ÉTUDE	274

II. — METHODES D'ANALYSE DES RESULTATS ET EXPERIMENTATION

1. — LOIS ET METHODES STATISTIQUES	277	2.3. — Exemple	281
1.1. — Rappel de définitions statistiques	277	A) <i>Dépouillement des résultats</i>	282
A) <i>Notions de probabilité</i>	277	B) <i>Calcul des variances</i>	282
B) <i>Distribution des valeurs et lois de probabilité</i>	278	C) <i>Analyse des variances</i>	284
1.2. — Analyse de la variance	279	D) <i>Conclusion</i>	285
1.3. — Corrélation	279	3. — TYPE D'APPAREILS UTILISÉS POUR LA SÉPARATION	285
2. — MÉTHODE UTILISÉE DANS LE DÉPOUILLEMENT DES RÉSULTATS	280	A) <i>Description de la table à secousses</i>	285
2.1. — Hypothèse de base	280	B) <i>Mécanisme utilisé</i>	285
2.2. — Plan de travail factoriel	281	C) <i>Description d'une séparation</i>	288
		D) <i>Type de conditionneur</i>	288
		E) <i>Mode d'alimentation de produit solide et d'adduction de réactifs</i> ..	288

III. — ETUDE FONDAMENTALE DU PHÉNOMÈNE DE FLOTTATION PELLICULAIRE A L'AIDE DE L'ANGLE DE CONTACT

1. — TENSION SUPERFICIELLE ET FLOTTATION PELLICULAIRE	289	A) <i>Tension superficielle d'interface bi-dimensionnelle liquide-gaz</i>	289
---	-----	---	-----

(1) Mémoire présenté le 30 avril 1958 à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy pour l'obtention du grade de Docteur ès-Sciences.

(2) Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Nancy. Chef de la Station d'Essais et de Concentration des Minerais de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière de Nancy.

B) Angle de contact d'un système ternaire solide-eau-air	290	E) Conclusions	299
C) Principe de la méthode des angles de contact	290	3. — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL POUR LA MESURE DES ANGLES DE CONTACT	299
D) Signification de l'angle de contact en flottation pelliculaire	290	4. — PRÉCISION DES MESURES DES ANGLES DE CONTACT	302
2. — APPLICATIONS DES MESURES DES ANGLES DE CONTACT	292	5. — RÉSULTATS DES MESURES DES ANGLES DE CONTACT	303
2.1. — Taille maxima flottable	293	A) Résultats des mesures sur un carbonate	303
A) Calcul de la taille maxima	293	B) Résultats des mesures sur des sulfures	305
B) Correction des résultats	293	6. — VALORISATION DE LA MÉTHODE DES ANGLES DE CONTACT	307
2.2. — Travail d'adhésion	295	Corrélation entre les résultats des mesures et les récupérations métallurgiques	307
A) Travail d'adhésion et taille des particules	295	7. — CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE FONDAMENTALE	309
B) Travail d'adhésion et temps de flottation	296		
C) Travail d'adhésion et concentration de l'agent collecteur	296		
D) Travail d'adhésion et nature du collecteur	298		

IV. — APPLICATIONS DE LA FLOTTATION PELLICULAIRE

1. — EPURATION PAR FLOTTATION PELLICULAIRE D'UN CONCENTRÉ OBTENU PAR GRAVITÉ	311	B) Débit solide	336
1.1. — Facteurs dépendant du minerai à traiter	312	2.5. — Facteurs chimiques	338
A) Mines de wolfram	312	A) Action du pH sur les rendements métal du plomb et du zinc	338
B) Mines de cassitérite	314	B) Etude des collecteurs	338
C) Essais de laboratoire	315	C) Essais effectués avec du fuel	339
D) Conclusions	319	2.6. — Conclusions	341
1.2. — Facteurs régissant la préparation minerai	320	A) Sélectivité de la séparation	341
A) Pourcentage de solide dans la pulpe conditionnée	320	B) Concentration d'un tout venant par flottation pelliculaire sur table	341
B) Mode de conditionnement	320	3. — CONCENTRATION PAR FLOTTATION PELLICULAIRE D'UN MINERAI DE FER	342
1.3. — Facteurs mécaniques	321	3.1. — Généralités sur le minerai	342
A) Débit solide des tables de flottation industrielles	321	A) Description minéralogique	342
B) Débit solide d'une table de laboratoire	322	B) Granulométrie des phases quartzreuse et oolithique	342
C) Quantité d'eau utilisée dans les essais de laboratoire	323	C) Analyse chimique	343
D) Air comprimé	323	D) Préparation du minerai	343
E) Réglage de la table	324	E) But des essais	343
F) Conclusions	325	3.2. — Facteurs régissant la préparation du minerai	344
1.4. — Facteurs chimiques	325	A) Densités	344
A) Consommations industrielles	325	B) Degré de libération	344
B) Essais de laboratoire	326	C) Granulométries traitées	345
1.5. — Conclusions	328	D) Conclusions	346
2. — CONCENTRATION PAR FLOTTATION PELLICULAIRE D'UN MINERAI DE PLOMB-ZINC	330	3.3. — Facteurs physiques et facteurs mécaniques	347
2.1. — La minéralisation	330	A) Facteurs physiques	347
2.2. — Intérêt du problème	330	B) Facteurs mécaniques	347
2.3. — Facteur dépendant du minerai : la granulométrie	331	C) Conclusions	348
A) Récupération de la blende	332	3.4. — Facteurs chimiques	349
B) Récupération de la galène	334	A) Mode d'action	349
C) Conclusions	335	B) Réactifs anioniques	350
2.4. — Facteurs mécaniques	335	C) Réactifs cationiques	355
A) Réglage de la table	336	D) Conclusions sur l'utilisation des réactifs anioniques et cationiques	361
		3.5. — Résultats métallurgiques du traitement	362

V. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1. — CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE FONDAMENTALE	365	B) <i>Fonctionnement de la table de flottation en appareil de flottation</i>	369
A) <i>Avantages et limites du procédé</i>	366	C) <i>Emploi des collecteurs</i>	370
B) <i>Utilisation d'un collecteur</i>	366	D) <i>Importance de la flottation pelliculaire dans les techniques de traitement de minerais</i>	372
2. — CONCLUSIONS DE L'EXPÉRIMENTATION	367		
A) <i>Fonctionnement de la table de flottation en appareil de gravité</i>	367		
BIBLIOGRAPHIE			375

ILLUSTRATIONS

Fig. 1. — Procédé Wood : Machine de flottation	268
2. — Procédé de Bavay : Cône de séparation	269
3. — Procédé Macquisten : Machine de flottation	269
4. — Plateau de la table de flottation Holman-Michell	286
5. — Coupe du conditionneur horizontal à pales	287
6. — Comportement schématisé des particules minérales mouillables et non mouillables, placées à l'interface air-eau	290
7. — Angle de contact θ obtenu par fixation d'une bulle sur la surface polie d'un minéral	291
8. — Particule minérale non mouillable en équilibre à l'interface air-eau	291
9. — Taille maxima des particules flottables en fonction de la densité	292
10. — Variation du travail d'adhésion d'une particule à l'interface eau-air en fonction de la concentration du collecteur	297
11. — Dispositif expérimental pour la mesure des angles de contact	300
12. — Courbe de fréquence des erreurs commises dans les mesures des angles de contact	303
13. — Calcite de Tressange : variation des angles de contact pendant 15 minutes en utilisant comme collecteur, à différents pH, une diamine ou des acides gras	304
14. — Variation des angles de contact pendant 15 minutes pour le mispickel d'Abbaretz, pour la galène et pour la blende de Pierrefitte, en utilisant des xanthates et de la créosote comme collecteurs	306
15. — Influence du pourcentage en fuel dans le mélange fuel-collecteur sur la floculation de la galène, de la blende et des amphiboles du minéral de Pierrefitte	340
16. — Influence du pourcentage en fuel dans le mélange fuel-collecteur sur la floculation de la calcite, de la silice et des oolites du minéral de Tressange, en utilisant comme collecteur l'acétate de stéarylamine et le Noramac SH	362
17. — Schéma illustrant les rôles du collecteur et du fuel dans la flottation pelliculaire d'un minéral poreux oxydé	370

RÉSUMÉ

La présente étude concerne le procédé de flottation appelé communément flottation pelliculaire. Les investigations qui sont relatées dans ce travail intéressent, d'une part, les méthodes de dépouillement des résultats d'essais et, d'autre part, les recherches effectuées. Ces recherches se rapportent à l'analyse du phénomène fondamental et à son application au traitement des concentrés par gravité, de tout venant de mine métallique et de tout venant de mine sédimentaire.

Les applications du phénomène ont été réalisées sur table de flottation Michell, dont les différents paramètres ont été analysés.

L'auteur restreint finalement l'utilisation du phénomène de flottation pelliculaire à des cas particuliers : traitement de concentrés obtenus par gravité et enrichissement de minerais dont l'élément valorisable, obtenu à une maille de libération relativement grossière, représente une proportion importante du minéral.

ABSTRACT

Contribution to the study of skin flotation phenomena.

The present study concerns the flotation process called commonly skin flotation. The investigations carried out relate, on the one hand, to the methods of interpretation of the results of trials and, on the other hand, to the researches effected. The research work concerns the fundamental phenomenon and its application to the treatment of concentrates by gravity of brute materials coming from metallic and sedimentary mines.

The applications of the phenomenon was realised using a flotation table Michell whose different parameters were analysed.

Finally the author applies the process of skin flotation to particular cases : treatment of concentrates obtained by gravity and enrichment of ores whose valuable product, obtained at a size liberation relatively coarse, represents an important proportion of the ore.

ZUSAMMENFASSUNG

Zum studium der herdfloatationsprozesse (« Flottation pelliculaire »).

Die Arbeit behandelt Schwimmaufbereitungsprozesse, die unter den Begriff Grenzflächenflotation (Herdflotation) fallen. Es werden die durchgeführten Untersuchungen, ihre Methoden und ihre Ergebnisse geschildert und der Versuch einer grundlegenden Theorie unternommen. Angewandt wurde die Methode zur Reinigung von Schwimm-Sink Konzentraten von Roherzen gangförmiger und sedimentärer Lagerstätten. Es wird dabei vor allem der Fall untersucht, dass in den Vorkonzentraten die wertvollen Elemente in verhältnismässig grober Kornverteilung vorliegen und schon einen erheblichen Anteil im Vorkonzentrat bilden. Benutzt wurde ein Mitchell-Flotations-herd, dessen verschiedene Parameter nacheinander analysiert wurden.

INTRODUCTION

Le procédé d'enrichissement des minerais appelé communément « flottation » consiste à séparer, après une libération par broyage, les particules du minéral de valeur des particules de gangue. Les particules à concentrer sont amenées à la surface d'un liquide par des bulles d'air.

D'une manière générale, les particules minérales ont tendance à se joindre à l'eau ou à l'air pour constituer un système, et peuvent, en conséquence, se classer en particules hydrophiles ou hydrophobes. Cette tendance à éviter ou à rechercher le contact avec la phase liquide ou la phase gazeuse est facilitée ou diminuée par des produits chimiques qui contaminent les surfaces minérales par réaction chimique ou adsorption sélective.

Il faut retenir cependant le fait que tous les procédés de flottation utilisent la tension interfaciale liquide-air pour séparer les particules minérales.

La fixation à des bulles est de loin la technique la plus utilisée, soit dans la flottation en cellules, soit dans le procédé d'agglomération sur tables. La fixation directe à l'interface eau-air, connue sous le nom de flottation pelliculaire, est un procédé à peu près abandonné actuellement.

Les procédés d'agglomération et de flottation pelliculaire diffèrent donc fondamentalement; cependant, les utilisateurs les ont souvent associés sur le plan technique et parfois confondus, aussi une mise au point s'impose-t-elle, qui permettra de définir le but de cette étude.

I — FLOTTATION PELLICULAIRE ET AGGLOMÉRATION

1. — DEFINITION DE LA FLOTTATION PELLICULAIRE — APPLICATIONS

A. F. Taggart (1948) définit la flottation pelliculaire comme « la séparation de particules minéralisées à la limite libre d'un liquide ». Le système de forces utilisé pour maintenir une particule à l'interface eau-air résulte de la tension superficielle de l'eau et de l'air.

Le procédé de flottation pelliculaire a connu aux environs de 1910 des applications industrielles, mais le faible tonnage que peuvent supporter les machines utilisées à cette époque a été la raison primordiale de son abandon. Se basant sur les réalisations pratiques du début du siècle, A. F. Taggart classe les applications du procédé en deux groupes, suivant que le minerai est amené à l'interface eau-air à l'état sec ou sous forme de pulpe ⁽¹⁾.

1.1. — ALIMENTATION SÈCHE

Dans le PROCÉDÉ WOOD (1914) (fig. 1), l'alimentation arrive d'une trémie H sur un alimentateur G qui la distribue sur toute la longueur d'un rouleau C recouvert de caoutchouc ondulé. Ce rouleau presque entièrement immergé amène les particules de minerai à la surface de l'eau. Les minéraux des gangues sont mouillés et plongent. Les minéraux à « éclat métallique » ont tendance à flotter. Les stériles sont évacués par la base B du réservoir A.

Les minéraux flottés entraînés par un faible courant de C vers I sont récupérés par une bande sans fin K en I, puis redispesés à la surface du réservoir P, flottés à cette surface et finalement évacués en W. Le but du deuxième réservoir P est de recueillir les particules de gangue qui auraient flotté à la surface du réservoir A et qui pollueraient le concentré. La capacité d'une machine de 1 m de large est de 500 kg à 1 tonne à l'heure.

Ce procédé a été appliqué à la flottation du graphite dans des mines de l'Est et du Sud des U. S. A. Le graphite étant naturellement hydrophobe, la contamination par des huiles et des graisses lors des opérations d'extraction et de broyage était suffisante pour compléter son hydrophobie.

(1) Une pulpe est constituée par le mélange eau-minerai.

1.2. — ALIMENTATION HUMIDE

PROCÉDÉ DE BAVAY (1907, 1909).

La pulpe, débarrassée de ses éléments très fins, est conditionnée avec de l'acide sulfurique afin, vraisemblablement, de donner des surfaces minérales propres. Les minéraux métalliques sont ensuite collectés par de l'huile de castor dissoute dans du pétrole.

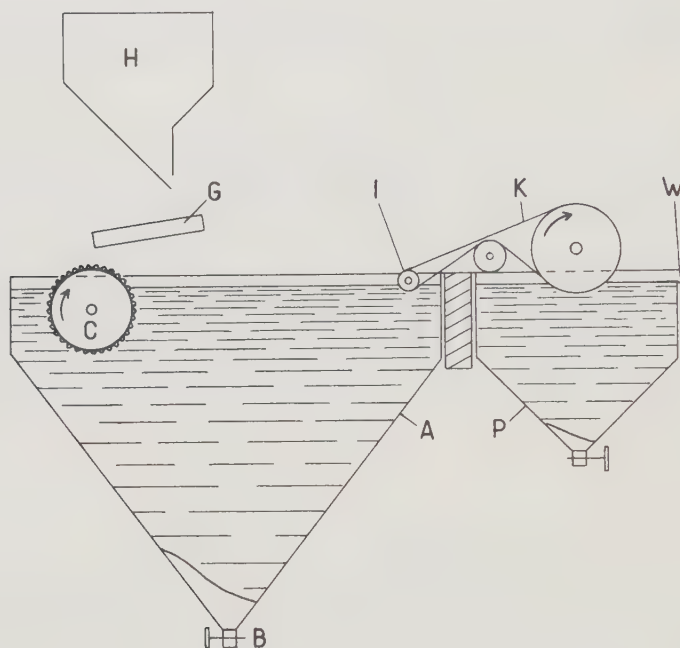


FIG. 1. — Procédé Wood : Machine de flottation (d'après A. F. Taggart).

La pulpe ainsi préparée et portée à 20 % de solide est amenée sur une série de cônes dont le but est d'amener progressivement les grains hydrophobes à la surface de l'eau du réservoir A (fig. 2). L'évacuation des stériles se fait par la base D du réservoir et l'évacuation des concentrés par une goulotte BC entourant le réservoir A. Le procédé de Bavay fut utilisé pour épuiser en métal des stériles provenant d'un atelier de concentration gravimétrique en Australie.

PROCÉDÉ MACQUISTEN (1907).

Le séparateur de Macquisten (fig. 3) est constitué par un tube rainuré *b* qui tourne sur des galets. Il est ouvert sur une cuve *h*. Le niveau d'eau commun à la cuve et au tube se situe à quelques centimètres du fond du tube. Un film d'eau passe au-dessus du bord extérieur de la cuve et tombe dans la goulotte *e*. Les rainures qui constituent la paroi interne du tube ont pour but de faire avancer les produits solides et de les

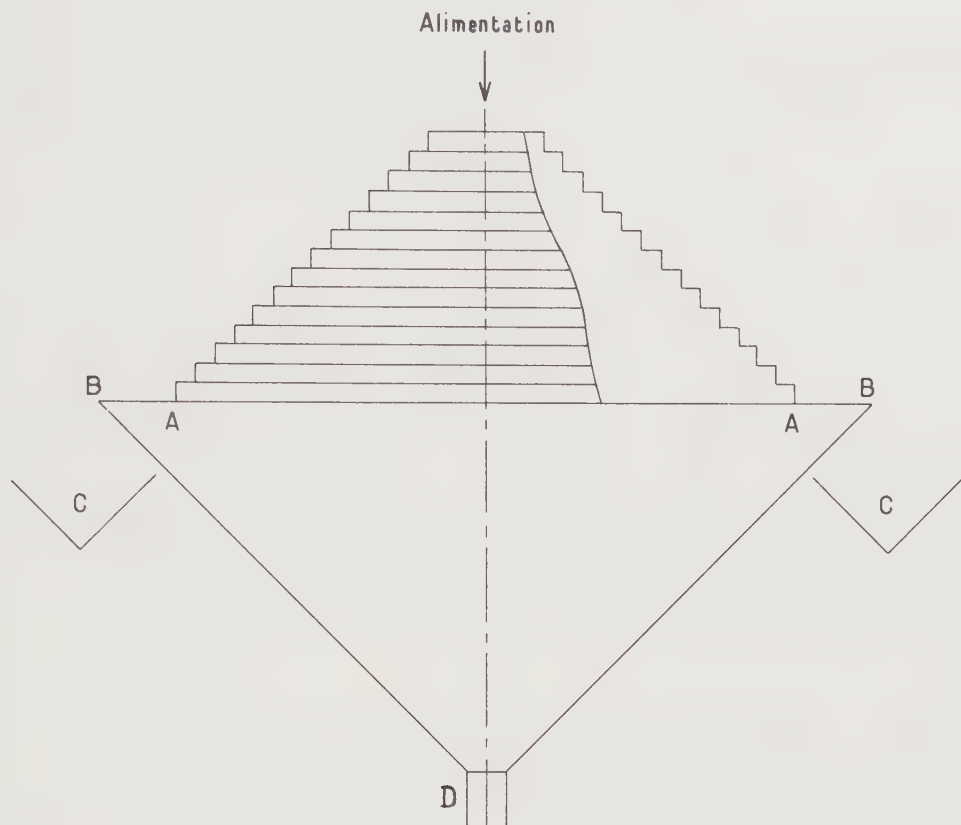


FIG. 2. — Procédé de Bavay : Cône de séparation (d'après A. F. Taggart).

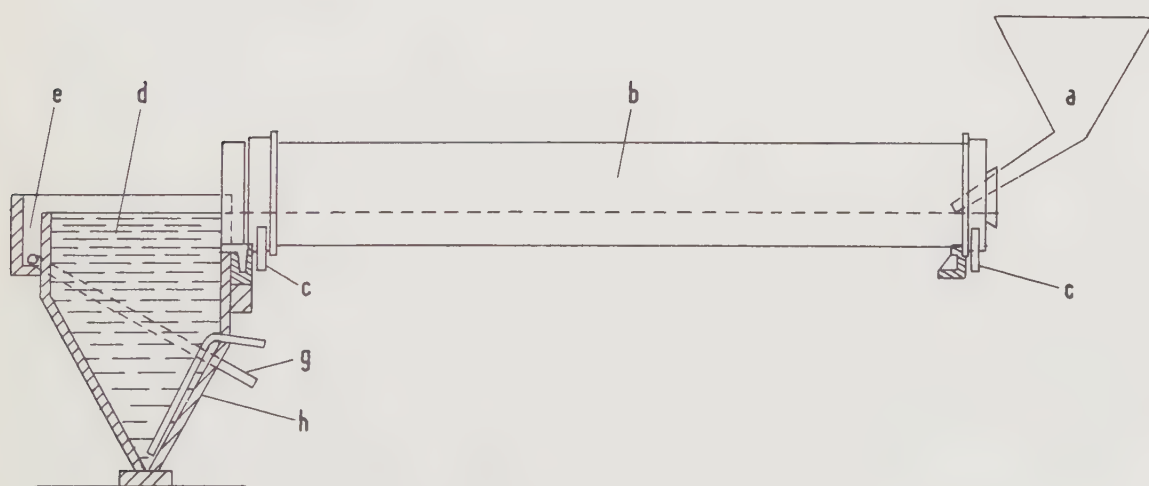


FIG. 3. — Procédé Macquisten : Machine de flottation (d'après A. F. Taggart).

soulever au-dessus du niveau de l'eau. Les minéraux hydrophobes sont mis en conséquence au contact de l'interface eau-air. Ces particules suivent le courant central du tube au-dessus de la cuve jusqu'à la goulotte *e*. Par contre, les particules hydrophiles sont acheminées jusqu'à la cuve *h*, plongent et sont évacuées à la base de la cuve. A. F. Taggart (1948) relate qu'au Morning Mill, 3 tonnes de minerai étaient traitées en 24 heures dans 4 tubes en série. La pulpe contenait 15-20 % en poids de particules solides dont 11 % étaient inférieures à 74 microns. Le concentré titrait 48 % de zinc. La récupération du métal atteignait 85 %.

1.3. — CARACTÉRISTIQUES DU TRAITEMENT

Les procédés qui viennent d'être exposés ont tous le défaut de traiter de faibles quantités de minerais : il est en effet délicat de mettre des particules solides à la fois au contact des phases liquide et gazeuse.

Les pulpes doivent être deschlammées et la finesse du produit traité au Morning Mill représente la limite granulométrique du procédé.

Les dilutions sont assez grandes et la littérature ne cite pas d'exemple d'une pulpe contenant un fort pourcentage de solide en poids.

2. — DEFINITION DU PROCÉDE DE L'AGGLOMERATION FACTEURS QUI LE REGISSENT ET APPLICATIONS

L'agglomération est un cas particuliers de la flottation par écume : le système bulle-solide forme des sphérules de taille grossière et de faible densité apparente. Ces sphérules sont soumis à un triage volumétrique ou gravimétrique qui les isole.

2.1. — HISTORIQUE DU PROCÉDÉ

La découverte du procédé de huilage et d'agglomération sélective est antérieure à la découverte du procédé de flottation par écume.

Au début du siècle, Alcide Froment inventa un procédé dans lequel les fines de sulfures furent rassemblées en sphérules grâce à des substances grasses dans une pulpe aqueuse. Cattermole décrivit plus tard une méthode similaire d'agglomération des sulfures par une huile sous forme d'émulsion ou par un savon en pulpe acide. Sulman, Picard et Ballot utilisèrent une table à secousses pour la séparation des minéraux des gangues et les sphérules. En effet, les particules lourdes collectées autour de bulles se comportent comme un système plus léger que les particules non collectées et, par suite, peuvent être isolées sur une table à secousses ordinaire utilisant les forces de la pesanteur pour effectuer la séparation.

Les recherches furent alors dirigées sur le plan privé simultanément par la « Phos-

phate Recovery Corporation » et la « Southern Phosphate Corporation » afin d'agglomérer les phosphates. Une série de brevets furent pris au nom de Chapman et Littleford (1934), Klosky, Singleton, Mac Coy, Wright et Hull, Greene Wilbur et Hagood. La différence entre ces études et celles de Froment et Cattermole réside dans le fait que ces derniers furent préoccupés par l'agglomération des fines de sulfure tandis que les méthodes d'agglomération des phosphates traitent des grains de dimensions supérieures à 150 microns.

A la lumière de ces méthodes, F. P. Diener, J. B. Clemmer, S. R. B. Cooke agglomérèrent (1935) et traitèrent sur table du calcaire afin de le séparer du silex. W. H. Coghill, F. D. de Vaney, J. B. Clemmer et S. R. B. Cooke (1935) traitèrent par le même procédé des sels solubles : la sylvinite agglomérée fut séparée du sel gemme. Des recherches furent également entreprises pour traiter la fluorine du Kentucky et de l'Illinois.

Les silicates donnèrent aussi d'excellents résultats : P. I. Smith, R. C. O'Meara et T. N. McVay (1940) concentrèrent par le procédé de l'agglomération le feldspath contenu dans un stérile d'une mine de titane à Roseland (Virginie). J. E. Norman et R. C. O'Meara (1951) séparèrent encore avec succès la muscovite d'une pegmatite à Spruce Pine, avec moins de chance de la biotite, et réalisèrent enfin plusieurs essais heureux en agglomérant sur table des lépidolites et des vermiculites.

2.2. — FACTEURS DE L'AGGLOMÉRATION

Les recherches variées qui ont été faites dans ce domaine ont mis en valeur cinq facteurs primordiaux qui conditionnent le phénomène. Ces facteurs sont le *deschlammage*, l'*aération*, la *dilution*, la *granulométrie de l'alimentation*, les *réactifs chimiques* jouant le rôle de collecteurs et d'agglomérateurs.

— LE DESCHLAMMAGE. Les fines particules doivent être éliminées : elles revêtent les surfaces minérales et empêchent le contact des collecteurs avec les minéraux. Ce phénomène général dans toute flottation d'un minerai est d'autant plus marqué dans le cas de l'agglomération que l'on opère en pulpe épaisse et que l'on multiplie de la sorte les chances de contact. De plus, les fines particules ont tendance à se rassembler à l'interface huile-eau.

— L'AÉRATION. Il est nécessaire de créer dans la pulpe, pendant le conditionnement, des bulles qui soient maintenues étroitement liées avec les particules huilées afin de former des agrégats. Afin d'obtenir une fine dispersion des bulles, on utilise un conditionneur horizontal qui est généralement un tube roulant sur des galets. L'intérieur du tube est muni de pales dont le rôle est de faire avancer la pulpe et de produire des bulles par brassage.

— LA DILUTION. Il est nécessaire de travailler en pulpe épaisse pour que les agglomérats puissent être formés; donc une pulpe à peine mobile représente un idéal. Un pourcentage de 70 % de solide correspond bien à cette nécessité. Cette pulpe est évidemment diluée dès qu'elle arrive sur l'appareil de gravité qui isole les agglomérats.

— LA GRANULOMÉTRIE D'ALIMENTATION. En dehors des questions de deschlammage, il est possible de traiter des grains ayant une dimension de 1 ou 2 millimètres. Il est

par contre très difficile de traiter des grains de taille inférieure à 80 microns. En effet, ces derniers sont difficilement acceptés par un appareil de séparation gravimétrique.

— LES RÉACTIFS CHIMIQUES. Il est de première importance de différencier collecteurs et agglomérateurs.

Les *réactifs collecteurs* ont pour fonction comme dans la flottation par écume de provoquer le contact entre certaines particules minérales et la phase gazeuse en formant un fin revêtement sur les surfaces et en les rendant de la sorte hydrophobes. Ce sont les mêmes réactifs qui sont utilisés généralement pour la flottation par écume et pour l'agglomération.

Les *réactifs agglomérateurs* sont généralement des huiles de pétrole insolubles. Le fuel est l'agglomérateur le plus employé. Il a pour but de « mouiller » les surfaces et d'assurer les contacts entre les minéraux. C'est du moins le rôle qui lui est attribué par la littérature. En conséquence, on conçoit que les particules minérales ont tendance à s'accoler les unes aux autres en même temps qu'elles se fixent à des bulles.

Les forces de tensions superficielles air-eau ont ensuite tendance à donner à ce complexe une surface minimum, donc une forme sphérique.

2.3. — APPLICATIONS DE L'AGGLOMÉRATION

Une fois que des particules minérales sont sélectivement agglomérées, il s'agit de séparer les agrégats de densité apparente faible et de taille grossière des particules non agglomérées qui ont leur densité réelle et leur taille propre. Une cellule de flottation n'est pas adaptée à une telle séparation, de nombreux sphérules ayant une densité supérieure à celle de l'eau. Aussi, les procédés de séparation sont-ils de deux sortes : les procédés de séparation volumétrique et les procédés de séparation gravimétrique.

A. — PROCÉDÉ DE SÉPARATION VOLUMÉTRIQUE

Ce procédé utilise la différence de taille entre les sphérules et les particules libres. Sur un tamis fixe à 55°, on envoie la pulpe après agglomération; les agglomérats constituent le refus du tamis, les particules non collectées passant au travers des mailles.

B. — PROCÉDÉS DE SÉPARATION GRAVIMÉTRIQUE

Ces procédés utilisent la différence de densité entre les sphérules et les particules libres.

La *concentration sur bande* consiste, dans le cas général, à envoyer une pulpe sur une bande sans fin et en pente, dont le mouvement tend à faire remonter la pente aux produits. Cette bande est recouverte par un film d'eau qui s'écoule en sens inverse de la marche. Les produits légers sont emportés par la nappe fluante. Les produits lourds sont remontés en tête par suite du mouvement de la bande.

Dans le cas d'une pulpe à agglomérats, les produits agglomérés suivent le film d'eau, les particules libres suivent le mouvement de la bande. On peut parachever la

création de bulles par des jets d'air qui tombent au centre de la bande. Des chevrons ramènent d'ailleurs la pulpe vers cette partie.

La *concentration sur table à secousses* est un moyen élégant de traiter une pulpe contenant des agglomérats. La description de ces appareils connus est abondamment donnée dans la littérature. Les sphérules mis sur une table à secousses ont tendance à se stratifier à la partie supérieure des interriffles; ils sautent ensuite les riffles, puis sont évacuées par l'eau de lavage, du côté des stériles que donne l'appareil dans son utilisation commune.

Cependant, des particules isolées collectées, mais ayant échappé à l'agglomération, peuvent se placer à l'interface eau-air; elles sont soumises au phénomène de flottation pelliculaire et évacuées du même côté que les sphérules, individuellement ou collectivement, sous forme de radeaux, résultat du rassemblement de plusieurs particules isolées. Les particules non agglomérées suivent les riffles et sont évacuées du côté des concentrés d'une table ordinaire.

La concentration sur table à secousses d'une pulpe contenant des agglomérats ou *agglomération sur table* est le mode de séparation le plus utilisé dans l'application du phénomène d'agglomération.

3. — COMPARAISON DES PROCÉDES D'AGGLOMERATION ET DE FLOTTATION PELLICULAIRE

D'un point de vue théorique, la flottation pelliculaire et l'agglomération constituent deux procédés bien différents. L'agglomération est en réalité un cas particulier de la flottation par écume; les agrégats qui résultent de l'association bulles-minéraux sont traités par un procédé gravimétrique au lieu d'être traités dans une cellule. Par contre, la flottation pelliculaire utilise exclusivement les phénomènes de tension superficielle dont la surface libre d'un liquide est le siège, les particules hydrophobes pouvant être évacuées par gravité.

D'un point de vue technique, plusieurs faits peuvent être relevés :

— LES EXEMPLES DE PROCÉDÉS D'AGGLOMÉRATION. Ils sont infiniment plus nombreux que les exemples de procédés de flottation pelliculaire.

— LES APPAREILS UTILISÉS. Les tables à secousses sont les appareils les plus utilisés pour séparer des agglomérats. Or les tables travaillent à la fois en appareil de concentration gravimétrique et en appareil de flottation pelliculaire : des particules isolées ou groupées sont couramment véhiculées par la surface du film d'eau d'une table d'agglomération. En conséquence les facteurs primordiaux qui régissent l'agglomération sur table sont devenus dans l'esprit des utilisateurs les facteurs primordiaux de la flottation pelliculaire sur table.

— L'EMPLOI D'HUILES MINÉRALES. Ainsi, les huiles minérales (et par exemple le fuel) sont des agents indispensables à l'agglomération en temps qu'agglomérateur. Elles ne sont pas dans tous les cas utiles à la flottation pelliculaire. Le fuel joue même un rôle

inhibiteur dans la flottation pelliculaire des sulfures comme le montrera cette étude. Or, toute la littérature ne présente pas un exemple de flottation de sulfures sur table sans noter l'emploi de quantités considérables de fuel.

— LA GRANULOMÉTRIE. Le deschlammage dans le procédé d'agglomération est recommandé, car les particules à agglomérer sont beaucoup plus facilement collectées après élimination des fines. Cependant A. F. Taggart (1948) relate qu'il est possible de traiter des particules de phosphate d'une dimension inférieure à 74 microns; W.A. Bates (1952) agglomère sur table de la scheelite dont 42 % sont inférieurs à 74 microns. Par contre, la flottation pelliculaire ne peut pas s'accommoder de « fines ». Ces particules, par suite de leur dimension, ont peu de chances de passer de l'intérieur d'une lame liquide à l'interface eau-air : elles restent en suspension.

— L'AÉRATION est indispensable pour produire les agglomérats; on peut très bien ne pas l'utiliser dans la flottation pelliculaire. Les canalisations d'air comprimé qui recouvrent par exemple la surface d'une table de flottation Holman Michell ne servent qu'à augmenter la capacité de la table et non à provoquer le phénomène.

— LA DILUTION est de première importance pour la formation des sphérules. Une véritable masse de bulles et de particules ne peut être réalisée qu'en pulpe épaisse à 60-70 % de solide. Par contre, une faible dilution n'est pas obligatoire pour la flottation pelliculaire.

— LE CARACTÈRE DES SYSTÈMES FLOTTÈS. Dans la flottation pelliculaire, une particule hydrophobe naturellement ou artificiellement est suspendue à l'interface air-eau. La liaison peut être schématisée ainsi :

particule minérale ↔ collecteur ↔ interface air-eau

Dans l'agglomération, une particule hydrophobe naturellement ou artificiellement est fixée à une ou plusieurs bulles et, d'autre part, à une ou plusieurs particules « mouillées » par du fuel. La liaison peut être schématisée ainsi :

particule minérale ↔ fuel ↔ particule minérale ↔ collecteur ↔ bulles

Dans les deux cas, le fuel peut compléter l'action d'un collecteur, en jouant par exemple, comme le montrera cette étude, un rôle de solvant. Toutefois, dans un phénomène d'agglomération, il sert avant tout d'agglomérateur de solide à solide.

4. — BUT DE L'ETUDE

Après la mise au point qui vient d'être faite, il est possible de saisir les causes pour lesquelles la flottation pelliculaire a été abandonnée.

La cause principale de cet abandon vient du fait qu'au début du siècle, les appareils utilisant ce phénomène avaient des débits très limités. On comprend dès lors que de tels appareils se soient avérés insuffisants lorsque l'économie minérale s'est élargie après 1910 à l'échelle mondiale : il a fallu par des progrès de préparation mécanique des minerais abaisser les teneurs limites de gisements et, simultanément, les techniques minières ont augmenté les tonnages de tout venant disponibles. La machine de Macquisten, traitant 3 tonnes en 24 heures, n'a pas sa place dans une usine traitant des dizaines de milliers de tonnes journellement. Il a donc été nécessaire d'inventer des appareils

pouvant traiter de gros tonnages. La technique consistant à créer des bulles dans une pulpe, qui a reçu le nom de flottation par écumes, a répondu à ce besoin, éliminant définitivement, semblait-il, la flottation pelliculaire.

On peut donc se demander s'il est utile de nos jours de pousser des investigations dans un domaine qui paraît condamné d'avance. En fait, la flottation pelliculaire présente un grand intérêt en elle-même.

Ce procédé nécessite un milieu calme de séparation et, en utilisant les forces de tension qui règnent à l'interface eau-air, permet de flotter des particules de grandes dimensions. Ces particules ont en effet des tailles jusqu'à 10 fois supérieures à celles des plus grosses particules séparables en cellules de flottation. La turbulence créée par la turbine d'une cellule nécessite une réduction des dimensions des grains à quelques dixièmes de millimètres, pour qu'ils puissent rester fixés aux bulles malgré la centrifugation. Il est permis dès cet instant d'imaginer qu'une flottation pelliculaire peut rendre de sérieux services dans le traitement par flottation d'un minerai qui, pour des raisons structurales ou économiques, devrait subir un broyage modéré à 1 ou 2 mm. On aurait schématiquement une installation de flottation pelliculaire pour les « gros » suivi d'une installation de flottation en cellules pour les « fins ».

Un autre problème que la flottation pelliculaire peut résoudre est le problème d'épuration d'un concentré de gravité. Un tel concentré est constitué par une association de minéraux lourds à partir de laquelle il est difficile de séparer le minéral à récupérer. La gravité est incapable de résoudre ce problème; la flottation par écume, pour des raisons techniques qui seront analysées ultérieurement, le résoud mal. La flottation pelliculaire constitue une solution élégante.

Le dernier avantage de la flottation pelliculaire réside dans le fait qu'elle ne coûte pas cher (Allan, 1952). La consommation des réactifs est modérée, puisque les surfaces minérales à revêtir sont plus faibles que celles offertes aux collecteurs dans la flottation en cellules. Les frais de broyage sont faibles puisque les particules à séparer sont relativement grossières. Toutes ces raisons semblent suffisantes, d'une part pour entreprendre une étude fondamentale du phénomène basée sur les paramètres régissant l'équilibre d'une particule à l'interface eau-air, et d'autre part pour analyser différents problèmes que pourrait résoudre un tel procédé.

Au cours de telles recherches, il est nécessaire d'utiliser un appareil industriel pour définir des séparations sur des exemples précis. Il en existe un qui, certainement, ne représente pas la solution générale de tous les problèmes de flottation pelliculaire : c'est la table à secousses dont un riflage particulier, adapté au travail de flottation par le Professeur F. B. Michell a fait l'objet d'applications industrielles. Cet appareil a l'avantage d'être de nos jours pratiquement le seul utilisé dans les exemples industriels de flottation pelliculaire. Aussi, cette étude permettra-t-elle de définir ses possibilités sur des exemples concrets et parfois originaux, en même temps que pourra être effectuée, grâce à lui, une vérification des hypothèses de l'étude fondamentale.

Les investigations qui sont relatées dans ce travail sont présentées comme suit :

— Les méthodes d'analyses et le matériel utilisé pour les recherches sont exposés en premier lieu.

— Ensuite, le lecteur trouvera le compte rendu des recherches fondamentales sur le phénomène de flottation pelliculaire en général, et sur son applicabilité à la flottation de quelques espèces minérales.

— Des types de séparation sont ensuite relatés. Elles traitent d'exemples précis : un concentré de gravité, un tout venant de mine métallique, un tout venant de mine sédimentaire.

— Les conclusions formulées pour chaque exemple particulier sont enfin reprises dans une rubrique générale à la fin de ce travail.

II. — MÉTHODES D'ANALYSE DES RÉSULTATS ET EXPÉRIMENTATION

La méthode d'analyse classique, consistant selon Descartes à « diviser chacune des difficultés ... en autant de parcelles qu'il se pourrait et qu'il soit requis pour les mieux résoudre », est applicable à des phénomènes simples. Transposée sur le plan expérimental, cette méthode convient à l'étude d'une variable isolée à condition de pouvoir maintenir les autres constantes. En supposant que l'on puisse atteindre ce résultat, le fait d'isoler les variables ne peut mettre en évidence des phénomènes complexes dans lesquels interviennent plusieurs variables simultanément. La limite de la méthode cartésienne est donc le phénomène complexe dans lequel on n'est pas maître de toutes les variables.

Les méthodes modernes d'analyse tendent à étudier un phénomène dans sa totalité, suivant un plan de travail où entrent le plus de variables possibles. Une telle méthode ne détruit en rien d'ailleurs le principe cartésien de diviser la difficulté « en parcelles » ; car le fait de choisir une variable, de la faire entrer dans un plan de travail, est une démarche cartésienne. Les résultats étant de la sorte très nombreux, leur dépouillement fait appel à la statistique mathématique.

1. — LOIS ET METHODES STATISTIQUES

1.1. — RAPPEL DE DÉFINITIONS STATISTIQUES

A. — NOTIONS DE PROBABILITÉ

Soit un nombre d'individus *infini*, constituant une *population* présentant un caractère x aux degrés $x_1, x_2, \dots, x_n$; soit les proportions $p_1, p_2, \dots, p_n$ de la population correspondant à chaque degré ; le degré d'un individu extrait au hasard de la population définit une *variable aléatoire* X ou *variate*, ayant les valeurs $x_1, x_2, \dots, x_n$ avec les probabilités $p_1, p_2, \dots, p_n$. La correspondance entre x et p est la *loi de probabilité*.

On appelle *fonction de probabilités totales* $F(x)$, la probabilité pour qu'un individu fournisse une mesure inférieure à x .

On appelle *densité de probabilité*, la fonction $f(x)$ dérivée de $F(x)$.

On appelle $f(x) dx$ la *probabilité élémentaire*. La fonction $f(x)$ peut être exception-

nellement constante, la probabilité est alors uniforme. Généralement, la variante prend, autour d'une valeur centrale la plus probable, différentes valeurs. Une loi de probabilité régit l'écart de ces valeurs à la valeur centrale : les petits écarts sont les plus fréquents.

B. — DISTRIBUTION DES VALEURS ET LOIS DE PROBABILITÉ

Pour caractériser la distribution des valeurs prises par la variate, il existe deux sortes de caractéristiques :

— la *caractéristique du premier ordre* : c'est la moyenne arithmétique des N valeurs x prises par la variate :

$$m = \frac{\sum x}{N}$$

— la *caractéristique du deuxième ordre* : c'est la racine carrée du moment ⁽¹⁾ du deuxième ordre des valeurs par rapport à la moyenne. Cette caractéristique s'appelle l'*écart type* ⁽²⁾ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - m)^2}{N}}$$

Le carré de l'écart type est la *variance* :

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x - m)^2}{N} = \frac{\sum x^2}{N} - m^2$$

Il existe une distribution obéissant à une loi simple : c'est la distribution normale qui obéit à la loi de probabilité de Laplace-Gauss, dite « loi normale ». Cette loi est entièrement définie lorsqu'on connaît l'écart type et la moyenne. Sa densité de probabilité s'écrit :

$$Y = f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}$$

Beaucoup de distributions rencontrées dans la pratique sont normales, mais il faut pour qu'une variate obéisse à une loi gaussienne : a) qu'elle dépende de facteurs nombreux et indépendants; b) que chaque facteur n'ait pas un effet prépondérant vis-à-vis des autres réunis.

Il y a des cas où ce n'est pas la variate qui obéit à la loi normale, mais une fonction simple de la variate. Lorsque cette fonction est le logarithme, on a une loi « logarithmico-normale » ou « lognormale ».

(1) On appelle *moment* de rang k par rapport à la moyenne la quantité :

$$\mu_k = \frac{\sum (x - m)^k}{N}$$

(2) L'expression de l'écart type de la variance donnée ci-dessus n'est valable que pour N grand. Pour N petit, l'expression exacte est la suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - m)^2}{N - 1}}$$

1.2. — ANALYSE DE LA VARIANCE

Lorsque l'on examine deux séries de résultats, ces deux séries peuvent différer par leur moyenne, mais aussi par la façon dont les résultats se groupent autour de leur moyenne, donc par leur écart-type ou leur variance.

Snedecor a étudié le rapport des variances pour des populations normales à partir desquelles sont tirés les deux échantillons dont on compare les variances.

Soit σ_1^2 la variance du premier échantillon, σ_2^2 la variance du deuxième échantillon.

$$\sigma_1^2 = \frac{\sum (X_1 - m_1)^2}{N_1 - 1} \quad \sigma_2^2 = \frac{\sum (X_2 - m_2)^2}{N_2 - 1} \quad (\sigma_1^2 > \sigma_2^2)$$

Le rapport $K = \sigma_1^2 / \sigma_2^2$ est étudié suivant les « degrés de liberté »⁽¹⁾ $n_1 = N_1 - 1$ pour σ_1^2 et $n_2 = N_2 - 1$ pour σ_2^2 . Il existe trois tables pour les probabilités $P = 0,05$, $P = 0,01$, $P = 0,001$ d'atteindre un K donné par le seul fait du hasard.

L'analyse de la variance peut permettre, lorsqu'un phénomène est soumis à des causes multiples, de savoir si une cause donnée a une influence significative.

Soit une cause produisant dans les résultats des écarts : si sa variance est supérieure à la variance résultant des causes diverses et des erreurs expérimentales (*variance résiduelle*), cette cause est significative. Les tables de Snedecor permettent de savoir dans combien de cas sur 100 elle est significative.

1.3. — CORRÉLATION

Soit 2 caractères mesurables (x , y) relevés sur tout individu d'une population; le graphique de la population obtenu par l'ensemble des points d'abscisse x et d'ordonnée y constitue un nuage de points. Si les points s'alignent suivant une courbe, la liaison est fonctionnelle; à toute valeur de x correspond une valeur de y . Si les points forment un nuage, son orientation suggère, lorsque x varie, une variation de y suivant une ligne moyenne appelée ligne de régression de y par rapport à x . Vice versa, il existe une ligne de régression de x par rapport à y .

Si l'on admet que la distribution totale de chaque variable est gaussienne, et si $\bar{x}$ et $\bar{y}$, σ_x et σ_y sont les caractéristiques (moyenne et écart type) des distributions (distribution de x par rapport à y et de y par rapport à x), on démontre :

— que la moyenne de la distribution y varie avec x suivant la relation :

$$y = \bar{y} + \frac{\sigma_y}{\sigma_x} (x - \bar{x})$$

— que la moyenne de la distribution x varie avec y suivant la relation :

$$x = \bar{x} + \frac{\sigma_x}{\sigma_y} (y - \bar{y})$$

(1) n individus d'un échantillon ne constituent pas n individus indépendants. Ces individus sont liés par l'équation qui détermine leur moyenne. Le degré de liberté de la distribution est $n - 1$.

Ces équations, qui sont celles des équations des droites de régressions, font intervenir un terme ρ . En appelant a et b les pentes des deux droites, il vient :

$$a = \rho \frac{\sigma_x}{\sigma_y} \quad b = \rho \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \quad \text{d'où : } \sqrt{ab} = \rho$$

Le terme ρ , *coefficient de corrélation*, apparaît comme la moyenne géométrique des pentes des droites de régression.

Ce coefficient peut encore être obtenu directement par le calcul, son expression est alors la suivante :

$$\rho = \frac{\Sigma (x - \bar{x}) (y - \bar{y})}{\sqrt{\Sigma (x - \bar{x})^2} \sqrt{\Sigma (y - \bar{y})^2}}$$

Pour $\rho = \pm 1$, il y a dépendance totale; pour $\rho = 0$, il y a indépendance.

Si le nombre d'observations est élevé (supérieur à 100 par exemple), un coefficient de 0,3 à 0,4 est le signe d'une liaison, lâche peut-être, mais certaine. Si le nombre d'observations est faible, quel que soit le coefficient de corrélation, la liaison peut être nulle.

Student Fisher a montré que l'on peut conclure à l'existence d'une corrélation même dans le cas où le nombre N est petit. On calcule à cet effet l'expression :

$$t = \frac{\rho}{\sqrt{1 - \rho^2}} \sqrt{N - 2}$$

La distribution des t est donnée par la table des t pour un degré de liberté de $N - 2$. Se fixant alors le pourcentage des chances d'erreur, il est possible de conclure à la réalité ou non d'une corrélation. Ce test est d'une grande utilité pour légitimer dans la présente étude la méthode des angles de contact.

2. — METHODE UTILISEE DANS LE DEPOUILLEMENT DES RESULTATS

Cette méthode consiste à étudier un phénomène dans son ensemble après avoir établi une hypothèse de base *a priori*; on analyse ensuite si cette hypothèse est vérifiée après un dépouillement statistique des résultats.

2.1. — HYPOTHÈSE DE BASE

L'analyse de la variance nécessite une population normale. Or la variance résiduelle, qui est la variance de comparaison, ne porte que sur un nombre relativement faible de résultats dans une série d'essais de flottation. Il n'est pas certain qu'elle dépende de facteurs nombreux et indépendants parmi lesquels aucun n'est prépondérant. Cette hypothèse constitue le seul point faible de la méthode de comparaison des variances. M. G. Boyard (1956) pense d'ailleurs que la théorie est encore valable pour les distributions obéissant à une loi relativement symétrique.

De toute façon, si une cause a une variance inférieure à la variance résiduelle, cette cause a une importance dont l'ordre de grandeur est égal à celui des causes produisant la variance résiduelle. Elle n'est pas significative (Dorenfeld, 1952; Davis et Dorenfeld, 1953). Les critiques de certains statisticiens ne peuvent viser que le fait d'employer les tables de Snedecor pour connaître le degré de signification d'une cause dont la variance est supérieure à la variance résiduelle. Aussi, dans ce travail, le degré de signification permet-il de hiérarchiser des actions ou des interactions, sans qu'il soit accordé une valeur intrinsèque à ce chiffre.

2.2. — PLAN DE TRAVAIL FACTORIEL

Le principe de la méthode consiste à étudier en même temps plusieurs facteurs. Dans son intégrité, la méthode étudiant les facteurs a, b, ..., l, consisterait à donner n degrés de signification à chacun de ces facteurs. Il est donc nécessaire d'opérer n! essais, correspondant à toutes les possibilités de combinaison des facteurs. On réduit généralement le nombre des facteurs par l'observation préalable du phénomène et sa critique dans la plus grande acception « cartésienne » du terme. On réduit le nombre des degrés de signification à trois si l'on suppose se trouver dans une zone où l'effet, par rapport auquel on teste les variances, passe par un maximum; à deux dans le cas contraire. Dans l'exemple qui suit, le nombre des facteurs a été réduit à trois auxquels ont été donnés deux degrés de signification. Ce schéma simple et pratique est étendu par la suite à toute étude de la variance.

2.3. — EXEMPLE

L'exemple choisi est un plan factoriel appliqué à l'épuration sur table de flottation d'un concentré gravimétrique d'étain pollué par du mispickel. Les facteurs testés sont au nombre de trois : le débit, le mode de conditionnement, la granulométrie. A chacun de ces facteurs sont donnés deux niveaux de signification comme le résume le tableau I.

FACTEURS ETUDIÉS	SYMBOLE	VALEURS ou MODES	
		1	2
Granulométrie	G	5,2 % < à 0,08 mm	28,2 % < à 0,08mm
Conditionnement	C	Conditionneur à hélice	Conditionneur horizontal
Débit	D	12,5 kg/heure	15,5 kg/heure

TABLEAU I. — Flottation pelliculaire d'arséniosulfures : facteurs testés et niveaux de signification.

L'étude de ces trois facteurs exige 2^3 essais, soit 8 essais. Ils ont été effectués sur une table de flottation de laboratoire, modèle réduit au quart du modèle industriel. Les résultats au point de vue teneur en As % du concentré sont donnés dans le tableau II.

Nomenclature des essais	Teneurs As %	(Teneurs As %) ²
D ₁ C ₁ G ₁	1,17	1,3689
D ₁ C ₁ G ₂	2,30	5,2900
D ₁ C ₂ G ₁	0,82	0,6724
D ₁ C ₂ G ₂	1,70	2,8900
D ₂ C ₁ G ₁	1,72	2,9584
D ₂ C ₁ G ₂	2,62	6,8644
D ₂ C ₂ G ₁	0,46	0,2116
D ₂ C ₂ G ₂	1,39	1,9321
<i>Totaux :</i>	<i>12,18</i>	<i>22,1878</i>

TABLEAU II. — Résultats du plan factoriel de travail : teneurs en arsenic du concentré épuré.

A. — DÉPOUILLEMENT DES RÉSULTATS

Au départ, on fait l'hypothèse qu'aucun facteur n'a une influence sur les teneurs en arsenic des concentrés. Puis on opère des estimations qui consistent à établir la somme des carrés due à un facteur, à l'interaction de deux facteurs, etc.; autrement dit, on opère des estimations en dehors de la variance de l'ensemble « teneur As ». Puis on teste si les variances sont identiques. Dans le cas où les variances sont significativement différentes, on démontre l'influence du facteur de variance testé. Si l'on suppose successivement que D, C et G n'ont pas d'influence, nous obtenons les résultats consignés dans les différentes parties du tableau III.

$D_1=D_2$	C ₁	C ₂	<i>Totaux</i>	$C_1=C_2$	D ₁	D ₂	<i>Totaux</i>	$G_1=G_2$	C ₁	C ₂	<i>Totaux</i>
G ₁	2,89	1,28	4,17	G ₁	1,99	2,18	4,17	D ₁	3,47	2,52	5,99
G ₂	4,92	3,09	8,01	G ₂	4,00	4,01	8,01	D ₂	4,34	1,85	6,19
<i>Totaux :</i>	<i>7,81</i>	<i>4,37</i>	<i>12,18</i>	<i>Totaux :</i>	<i>5,99</i>	<i>6,19</i>	<i>12,18</i>	<i>Totaux :</i>	<i>7,81</i>	<i>4,37</i>	<i>12,18</i>

TABLEAU III.

B. — CALCUL DES VARIANCES

a) Somme des carrés et facteur correctif.

La variance étant égale au quotient par le nombre d'essais de la somme des carrés des teneurs, diminuée du carré de la moyenne, il vient l'expression suivante :

$$\sigma^2 = \frac{\sum X^2}{N} - m^2 = \frac{\sum X^2}{N} - \frac{(\sum X)^2}{N^2}$$

$$N\sigma^2 = \sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N}$$

$N\sigma^2$ est la somme des carrés; $\frac{(\sum x)^2}{N}$, le facteur correctif. Dans l'exemple choisi :

$$\frac{(\sum X)^2}{N} = \frac{148,3524}{8} = 18,5440 \qquad \sum X^2 = 22,1878$$

$$N\sigma^2 \text{ (ou somme des carrés totale)} = 22,1878 - 18,5440 = 3,6438.$$

b) Somme des carrés due à un facteur.

Dans le tableau obtenu pour $C_1 = C_2$, on considère les résultats ayant en commun la granulométrie. On trouve pour $G_1 : 4,17$, pour $G_2 : 8,01$. On additionne les carrés de ces sommes, que l'on divise ensuite par 4 (4 est le nombre d'essais qui a permis le calcul de ces sommes).

La somme des carrés due à la granulométrie est égale au nombre trouvé, diminué du facteur correctif :

$$\frac{\overline{4,17}^2 + \overline{8,01}^2}{4} - 18,5440 = 1,8432$$

On calcule de même la somme des carrés due au conditionnement à partir du tableau $D_1 = D_2$.

$$\frac{\overline{7,81}^2 + \overline{4,37}^2}{4} - 18,5440 = 1,4795$$

Du tableau $C_1 = C_2$, on déduit la somme des carrés due au débit : 0,0050.

c) Somme des carrés due à deux facteurs.

On suppose que G réagit avec C pour donner un effet propre. On trouve dans le tableau $D_1 = D_2$ la somme des teneurs des essais où n'ont varié que le facteur D.

$$C_1 G_1 = 2,89 \quad C_2 G_1 = 1,28 \quad C_1 G_2 = 4,92 \quad C_2 G_2 = 3,09$$

On additionne les carrés de ces sommes que l'on divise par deux (chaque somme résultant de l'addition de 2 teneurs), puis on retranche la somme des carrés due à C et à D, puis le facteur correctif. Il vient la somme des carrés de l'interaction CG :

$$\frac{\overline{C_1 G_1}^2 + \overline{C_2 G_1}^2 + \overline{C_1 G_2}^2 + \overline{C_2 G_2}^2}{2} - \text{somme carrés C} - \text{somme carrés G} - \text{facteur correctif.}$$

On trouve de la sorte :

$$\text{somme des carrés CG} = 0,0058$$

$$\text{somme des carrés GD} = 0,0041$$

$$\text{somme des carrés CD} = 0,2962$$

d) Variances obtenues.

Les estimations de variances corrigées sont égales aux sommes des carrés divisées par le degré de liberté. En général, le degré de liberté d'un facteur est le nombre de valeurs qu'il peut prendre moins une (Darmois, 1957); le degré de liberté d'une interaction est le produit des degrés de liberté de chacun de ses facteurs. En conséquence, nous obtenons le tableau IV.

TYPE DE L'EFFET	SOURCE DE VARIANCE	DEGRE DE LIBERTE	SOMME DES CARRÉS (variance corrigée)
Effet dû à 1 facteur	C	1	1,4795
	G	1	1,8432
	D	1	0,0050
Interaction du 1er ordre	CG	1 × 1	0,0058
	GD	1 × 1	0,0041
	CD	1 × 1	0,2962
Résidu	Erreur expérimentale	1	0,0100
	Totaux :	7	3,6338

TABLEAU IV. — Tableau des variances.

C. — ANALYSE DES VARIANCES

a) Comparaison des variances.

On obtient suivant l'hypothèse de départ des estimations de la variance qui ne sont différentes que par suite du hasard. On pourrait comparer chaque variance à une variance qui caractériserait l'erreur expérimentale si l'on avait répété les essais et on pourrait toujours dans ce cas dire si un facteur étudié ou une interaction sont plus importants que l'erreur expérimentale.

En soustrayant de la somme des carrés totale les actions des effets principaux et des interactions du premier ordre, on obtient, par suite du fait que l'on néglige les interactions du deuxième ordre, un « résidu » auquel on compare les variances.

On voit que les variances des effets D, CG et GD, inférieures à la variance résiduelle, n'ont pas à être prises en considération.

Pour comparer les variances supérieures, on utilise la table de Snedecor.

Dans le cas présent, toutes les variances ont un degré égal à 1. Pour être significatif, le rapport K des variances doit être égal, d'après la table correspondant à une chance d'erreurs de 5 %, à 161. Une variance, pour être significative dans 95 % des cas, doit être supérieure à : $0,0100 \times 161 = 1,61$.

L'effet G peut être seul considéré comme significatif avec une chance d'erreurs de 5 %. Cependant, l'influence du facteur C et l'influence de l'interaction CD, bien que non significatives à un niveau de 5 %, peuvent être réelles.

b) Interprétation de l'interaction.

L'interprétation de l'interaction CD peut se faire comme suit :

- les effets C et D ne s'additionnent pas, puisqu'il y a interaction.
- D n'est pas significatif; par contre, C est significatif.
- Comme G est reconnu significatif, il faut séparer les résultats obtenus avec les deux granulométries. On se propose alors de comparer les moyennes de C d'après le test des moyennes de Student Fisher.

Soit m_1 et m_2 deux moyennes à comparer, de n résultats chacune, et σ^2 la variance des échantillons; on démontre que les moyennes sont statistiquement identiques si la différence $m_1 - m_2$ tombe dans l'intervalle défini par la quantité $\pm t \sqrt{2\sigma^2/n}$, t étant lu dans la table de Student Fisher.

Dans l'exemple choisi, $\sigma^2 = 0,0100$ (résidu) avec degré de liberté = 1. D'autre part, on compare la moyenne de deux résultats $n = 2$. L'intervalle est donc :

Pour 5 % de chances d'erreurs : $\pm 12,706 \sqrt{2 \times 0,01 : 2} = \pm 1,2706$.

Pour 10 % de chances d'erreurs : $\pm 6,314 \sqrt{2 \times 0,01 : 2} = \pm 0,6314$.

Les tableaux V indiquent les moyennes des résultats obtenus dans les quatre groupes d'essais.

La différence des moyennes est pour la granulométrie G_1 égale à 0,805. Avec 10 % de chance d'erreurs, les moyennes sont statistiquement différentes. Pour la granulométrie G_2 , cette différence est 0,915. Avec 10 % de chance d'erreurs, les moyennes sont encore statistiquement différentes.

G_1	C_1	C_2	Moyenne	G_2	C_1	C_2	Moyenne
D_1	1,17	0,82	0,995	D_1	2,30	1,70	2,00
D_2	1,72	0,46	1,090	D_2	2,62	1,39	2,005
Moyenne :	1,445	0,640	2,085	Moyenne :	2,46	1,545	4,005

TABLEAUX V. — Comparaison des moyennes pour les granulométries G_1 et G_2 .

D. — CONCLUSION

— EFFET DE LA GRANULOMÉTRIE. Elle est prépondérante : une augmentation de la quantité des particules inférieures à 0,08 mm fait augmenter la teneur en arsenic des concentrés. Une alimentation grossière par contre favorise une faible teneur des concentrés en arsenic ; les fines particules d'arséniosulfure ont peu de chance de flotter dans le procédé étudié.

— EFFET DU CONDITIONNEMENT. Pour une alimentation grossière aussi bien que pour une alimentation contenant des fines, le conditionnement dans un appareil horizontal favorise la flottation des arséniosulfures. Cette action a d'autant plus d'effet qu'il y a plus de fines.

3. — TYPE D'APPAREILS UTILISÉS POUR LA SÉPARATION

Le plateau de la table de flottation (fig. 4) et le conditionneur (fig. 5) utilisés pour la séparation ne sont pas d'un type classique. Le plateau de la table a fait notamment l'objet d'un brevet pris par les inventeurs Holman et Michell. Par contre, le mécanisme Wilfley de la table ne présente aucune originalité ; c'est le mécanisme Wilfley classique.

A. — DESCRIPTION DE LA TABLE A SECOUSSES

Le type du plateau est diagonal. Il est pourvu de riffles et de bosselages.

— LES BOSSELAGES. Deux bosselages parallèles aux riflages du côté de l'alimentation de la table ont pour effet de ramener l'alimentation non flottée directement en contact avec l'interface air-eau. Un troisième garnit la partie supérieure de la table. Il a pour but de déposer à la surface de l'eau le plus de particules collectées possible.

— LE RIFFLAGE. Les riffles ont 5 mm de haut et l'interriffle a 20 mm de large. La direction générale des riffles est légèrement inclinée de quelques degrés sur l'axe de la table, afin de permettre aux particules non flottées d'être évacuées rapidement.

B. — MÉCANISME UTILISÉ

Le mécanisme produisant les secousses est un mécanisme du type Wilfley. La variation du nombre de secousses par minute est assurée par un moteur à vitesse variable.

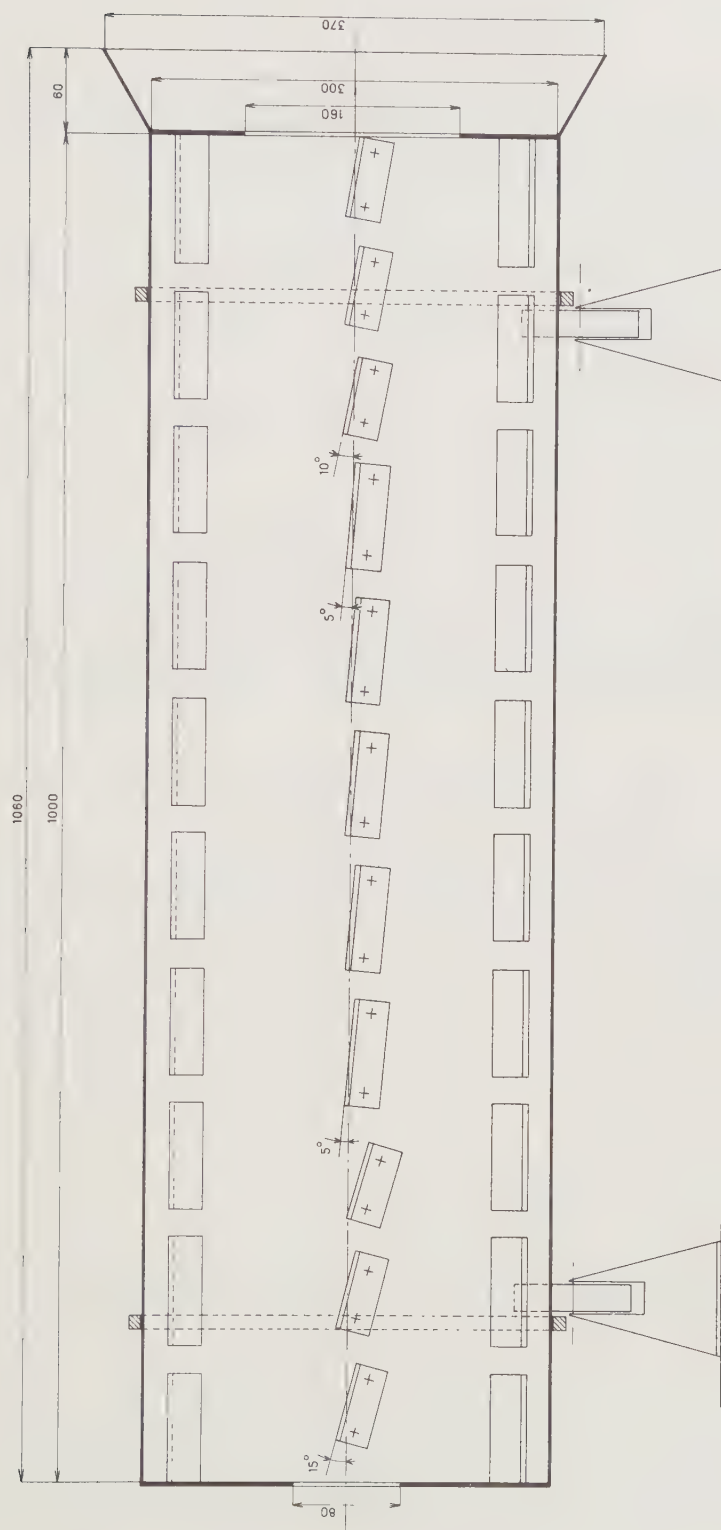


FIG. 5. — Coupe du conditionneur horizontal à pales.

C. — DESCRIPTION D'UNE SÉPARATION

Les particules flottées sont évacuées par l'eau de lavage de la table vers le « côté stérile » d'une table ordinaire. Pour cela, on utilise moins d'eau de lavage sur une table de flottation que sur une table ordinaire travaillant par gravité.

Les particules non flottées sont évacuées le long des raffles par les secousses de la table et sont acheminées de la sorte du côté des concentrés habituels.

Il n'y a pas pratiquement formation de mixtes comme dans une table à secousses ordinaire. Les mixtes ne peuvent être qu'un concentré insuffisamment épuré qu'il est nécessaire de retraiter. L'originalité du procédé Holman-Michell consiste à disposer au-dessus de la table une rampe d'air comprimé. Les jets d'air qui en sont issus tombent sur la surface du film d'eau; les petites vagues qui en résultent permettent aux particules qui auraient plongé d'être fixées à l'interface air-eau et évacuées par flottation.

D. — TYPE DE CONDITIONNEUR

Le conditionneur est un tube horizontal, tournant sur des galets, et actionné par un moteur à vitesse variable. Le tube est muni de pâles intérieures dont le rôle est de soulever et de mélanger la pulpe en même temps que celle-ci est poussée en avant. Il est donc possible, en faisant varier la vitesse, de faire varier le temps de conditionnement.

E. — MODE D'ALIMENTATION DE PRODUIT SOLIDE ET D'ADDUCTION DE RÉACTIFS

Les produits solides sont alimentés à sec dans le conditionneur par un vibreur. Leur mélange est assuré dans le conditionneur avec l'eau mesurée par un débitmètre, et avec les réactifs, distribués suivant un débit constant et calculé à l'avance par une série de vases de Mariotte.

III. — ÉTUDE FONDAMENTALE DU PHÉNOMÈNE DE FLOTTATION PELLICULAIRE A L'AIDE DE L'ANGLE DE CONTACT

Le phénomène de flottation pelliculaire fait appel essentiellement aux phénomènes de tension superficielle qui ont lieu à la surface de séparation d'un liquide et d'un gaz. Si un solide est mis au contact des phases liquides et gazeuses, la mesure des angles formés par les plans tangents aux surfaces de séparation le long de la ligne de contact, instruit sur l'équilibre du système.

Une étude d'angle de contact permet de définir l'équilibre d'une particule à l'interface eau-air, de donner une évaluation du travail d'adhésion d'une particule à cet interface, de prévoir les conditions optima d'emploi d'agents tensio-actifs pour réaliser une séparation sur un appareil de flottation pelliculaire.

1. — TENSION SUPERFICIELLE ET FLOTTATION PELLICULAIRE

Lorsqu'une phase gazeuse, une phase liquide et une phase solide sont mises en contact, le système résultant est remarquable par des discontinuités dans les liaisons entre les entités, atomes, molécules, ions qui composent chaque phase.

A. — TENSION SUPERFICIELLE D'INTERFACE BIDIMENSIONNELLE LIQUIDE-GAZ

Une surface liquide tend à se contracter spontanément de façon à acquérir une aire minimum. Cette contraction trouve son origine dans le manque de forces de cohésion en direction de l'extérieur lorsque l'on considère des molécules d'un liquide placées à la surface. Ces molécules vont être soumises à une forte attraction vers l'intérieur du liquide, mais le mouvement sera vite arrêté par suite de l'incompressibilité du milieu.

La tension superficielle est un coefficient de proportionnalité entre le travail élémentaire qu'il faut fournir pour augmenter l'aire d'une quantité élémentaire. On a l'habitude d'en donner une représentation mécanique et on peut la considérer comme un vecteur force dirigé tangentiellement à la surface ou dans le plan de l'interface, plan de séparation du liquide et de sa vapeur suivant l'importance des phases observées.

B. — ANGLE DE CONTACT D'UN SYSTÈME TERNAIRE SOLIDE-EAU-AIR

Soit un solide placé à l'interface eau-air. Trois phases sont en contact et ce contact est une ligne à une dimension.

Si l'on considère un plan perpendiculaire à la ligne de contact, les propriétés du contact peuvent être facilement exprimées par la valeur de l'angle de contact θ (fig. 6).

Il est aisé de voir que si l'angle de contact eau-solide (minéral) est nul ou faible, le contact air-solide est impossible. Si l'angle de contact est égal à 180° , ou supérieur, le contact eau-solide est impossible. Dans le cas où θ est inférieur à 90° , la force de tension superficielle air-eau T_{ae} s'ajoute aux forces de pesanteur.

Dans le cas où θ est supérieur à 90° , la force de tension superficielle T_{ae} s'ajoute à la poussée d'Archimède et s'oppose aux forces de pesanteur. La composante verticale de la force de tension T_{ae} est d'autant plus grande que le minéral voit son hydrophobie naturelle accentuée par des agents tensio-actifs : les collecteurs.

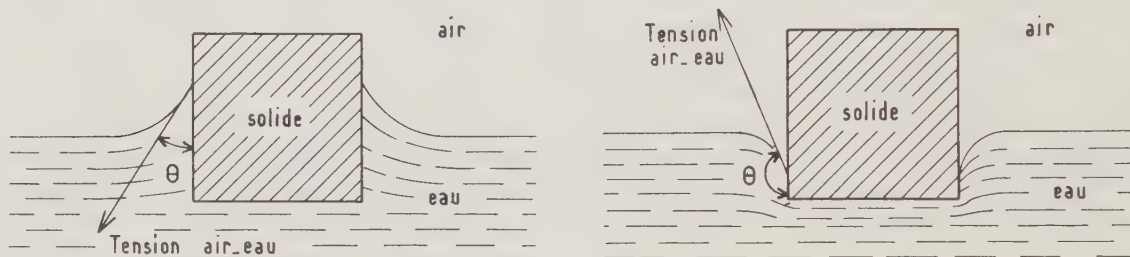


FIG. 6. — Comportement schématique des particules minérales mouillables et non mouillables, placées à l'interface air-eau.

Il est donc naturel de penser que les phénomènes qui viennent d'être décrits sont d'une importance primordiale dans la technique de la flottation pelliculaire des minéraux.

C. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE DES ANGLES DE CONTACT

On fixe une bulle d'air sur une section polie de minéral immergée dans l'eau ou une solution de collecteur. On recueille l'image de la bulle à l'aide d'un système optique sur un verre dépoli.

A l'équilibre, on a la relation bien connue (fig. 7) :

$$\cos \theta = \frac{T_{am} - T_{em}}{T_{ae}}$$

avec θ = angle de contact

T_{am} = force de tension air-minéral

T_{em} = force de tension eau-minéral

T_{ae} = force de tension air-eau.

D. — SIGNIFICATION DE L'ANGLE DE CONTACT EN FLOTTATION PELLICULAIRE

Soit une particule en équilibre à l'interface eau-air; où se retrouve l'angle θ mesuré expérimentalement ? La surface de contact de la bulle utilisée dans l'expérimentation

est transformée en une grande surface de contact limitée seulement par un changement brusque dans l'orientation de l'interface présentée par le solide et due à sa structure. A. M. Gaudin remarque que les interfaces air-eau et eau-minéral sont remplacées par l'interface air-minéral : il en résulte une diminution d'énergie potentielle, donc une surface de contact maximum; l'angle de contact est compris entre θ_1 et θ_2 (fig. 8).

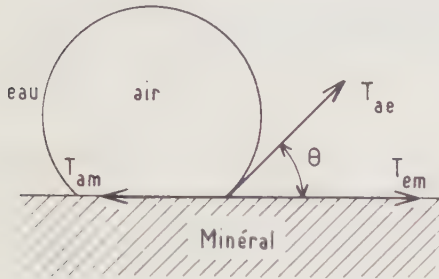


FIG. 7. — Angle de contact θ obtenu par fixation d'une bulle sur la surface polie d'un minéral.

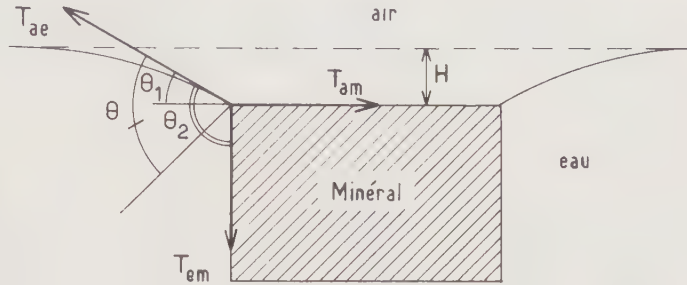


FIG. 8. — Particule minérale non mouillable en équilibre à l'interface air-eau (d'après A. M. Gaudin).

A. M. Gaudin (1957), déduit de ces constatations la condition nécessaire pour qu'une particule flotte. Il y a équilibre entre un ensemble de forces qui tendent à maintenir la particule à l'interface et les forces de la pesanteur qui tendent à la faire plonger.

— Tendent à maintenir la particule à la surface :

$T_{ae}l \sin \theta_1$, forces de tensions superficielles projetées sur la verticale et s'exerçant suivant la ligne de contact de longueur;

$m'g$, poussée d'Archimède due au volume d'eau déplacé (m' étant le poids du volume déplacé, g l'intensité de la pesanteur);

SHg , force due à la dépression créée par le minéral (H étant la dépression, S la surface de contact).

— Tendent à faire plonger la particule :

les forces de la pesanteur mg (m étant le poids de la particule, g l'intensité de la pesanteur).

L'équation d'équilibre est la suivante :

$$T_{ae}l \sin \theta_1 + m'g + SHg = mg$$

Comme θ mesuré est toujours supérieur ou au moins égal à θ_1 , on peut écrire :

$$T_{ae}l \sin \theta + m'g + SHg \geq mg \quad \text{ou} \quad T_{ae}l \sin \theta + m'g \geq mg$$

le terme SHg pouvant être négligé.

En supposant que les particules ont la forme d'un cylindre de hauteur égale au diamètre d , l'expression de l , de m' et de m s'écrit (δ étant la densité de la particule) :

$$l = \pi d \quad m' = \pi \frac{d^3}{4} \times 1 \quad m = \pi \frac{d^3}{4} \times \delta$$

La condition d'équilibre s'écrit encore, si l'on remplace m et m' par leur valeur :

$$\sin \theta \geq \frac{(m - m')g}{T_{ae}l} \quad \text{ou} \quad \sin \theta \geq \frac{(\delta - 1)g}{4 T_{ae}} \times d^2$$

2. — APPLICATIONS DES MESURES DES ANGLES DE CONTACT

La formule d'équilibre permet de déduire pour une espèce minérale les tailles maxima flottables comparables à celles des particules flottées réellement. La mesure de l'angle de contact permet de plus une évaluation du travail d'adhésion d'une particule à l'interface.

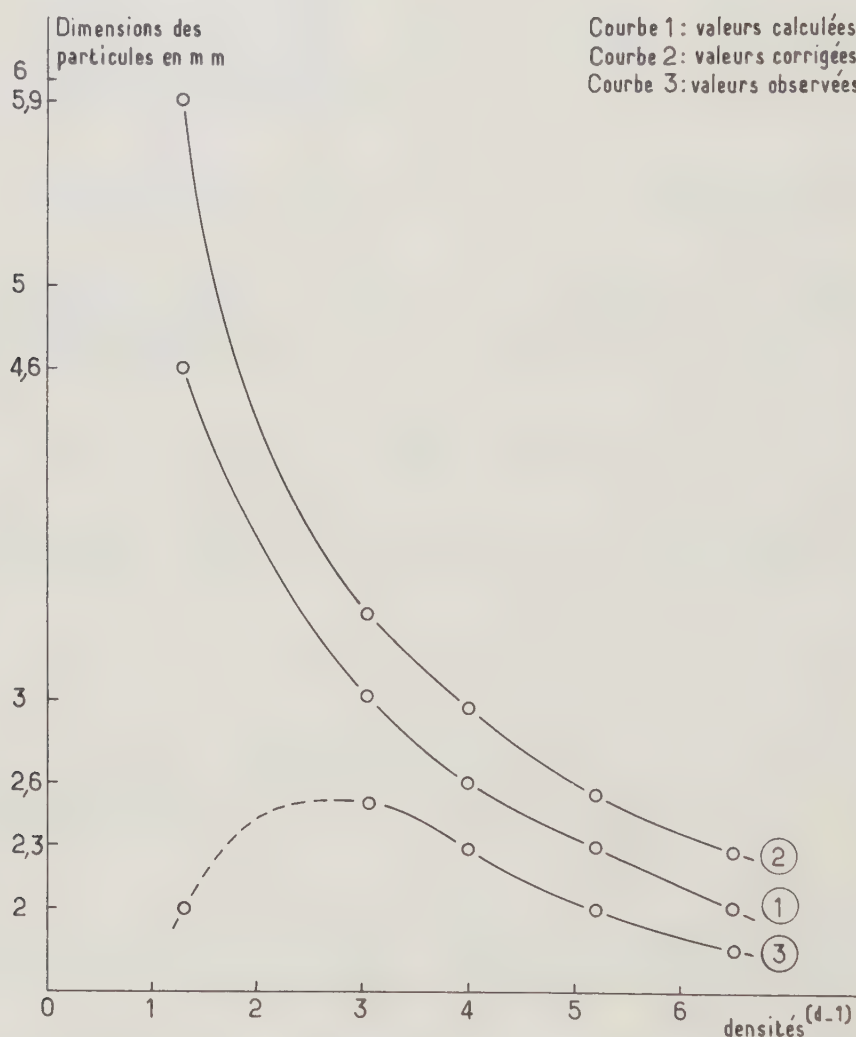


FIG. 9. — Taille maxima des particules flottables en fonction de la densité.

2.1. — TAILLE MAXIMA FLOTTABLE

A. — CALCUL DE LA TAILLE MAXIMA

La formule d'équilibre pour une particule de taille maxima peut s'écrire :

$$d = \sqrt{\frac{4 T_{ae} \sin \theta}{(\delta - 1) g}}$$

La valeur de la tension air-eau a été, dans les calculs, fixée à 70 dynes/cm; g a été pris égal à 980 cm/sec/sec.

Le calcul de la taille maxima flottable rend bien compte de la réalité lorsqu'on flotte des sulfures sur table (fig. 9). Par contre, les dimensions calculées pour la calcite sont plus du double des dimensions des particules flottées sur la même table. Ce résultat peut être attribué, entre autres causes, à la forme des grains de calcite, difficilement représentables par un cylindre de hauteur égale au diamètre.

B. — CORRECTION DES RÉSULTATS

Dans les calculs précédents, la force due à la dépression créée par le minéral et exprimée dans l'équation d'équilibre par le terme SHg a été négligée. A. M. Gaudin (1957) donne une manière de calculer ce terme par approximations successives au moyen de l'équation :

$$(\delta - 1) g d^2 - H g d - 4 T_{ae} = 0$$

et du tableau VI publié par B. B. Freud et H. Z. Freud (1930).

d	H	d	H	d	H
0,001	0,003	0,040	0,066	0,500	0,258
0,002	0,006	0,080	0,105	1,0	0,306
0,004	0,011	0,140	0,145	2,0	0,335
0,010	0,023	0,200	0,175	8,0	0,372
0,020	0,039	0,300	0,212	∞	0,378

d : diamètre (en centimètres) - H : dépression (en centimètres)

TABLEAU VI. — Profondeur maximum de la dépression provoquée par un disque minéral en fonction du diamètre (angle de contact : 90°) (d'après B.B. FREUD et H.Z. FREUD, 1930).

EXEMPLE D'APPROXIMATIONS SUCCESSIVES.

Si l'on prend le cas du mispickel, $d = 6,2$, $T_{ae} = 70$ dynes/cm. $g = 980$.

L'équation d'équilibre donne : $d^2 - 0,1923 Hd - 0,05495 = 0$.

En faisant $H = 0$, il vient $d_1 = 0,234$ cm; la table donne $H_1 = 0,187$ cm.

En portant la nouvelle valeur de H dans l'équation d'équilibre, on trouve $d_2 = 0,254$ cm; la table donne alors $H_2 = 0,195$ cm.

En portant la nouvelle valeur de H dans l'équation d'équilibre, on trouve $d_3 = 0,255$ cm.

Généralement, après trois approximations, on atteint une valeur constante de d . Les résultats des corrections des valeurs calculées sont données par le tableau VII.

Minéral flotté	Dimensions maxima calculées sans correction	Dimensions maxima calculées avec correction	Dimensions maxima des particules flottées
<i>Mispickel</i>	2,3 mm	2,5 mm	2,0 mm
<i>Pyrite</i>	2,6 mm	3,0 mm	2,3 mm
<i>Galène</i>	2,0 mm	2,3 mm	1,8 mm
<i>Blende</i>	2,9 mm	3,4 mm	2,5 mm
<i>Calcite</i>	4,7 mm	5,9 mm	2,0 mm

TABLEAU VII. — Relations entre les dimensions maxima flottables calculées, corrigées et observées.

La correction basée sur le tableau de B.B. Freud et H.Z. Freud donne des résultats qui s'écartent plus que les résultats non corrigés de la réalité. Cette différence tient probablement au fait que les valeurs H de la dépression donnée par le tableau VI sont calculées pour un disque minéral.

Le calcul permet une approximation valable. Il permet aussi de prévoir quelle sera la taille maxima flottable à partir des mesures d'angle de contact, au moins pour les sulfures collectés par les xanthates (tableau VIII).

MINERAL FLOTTE	REACTIFS COLLECTEURS (Concentration : 1/25.000 ^e)	ANGLE DE CONTACT	DIMENSIONS MAXIMA des particules FLOTTABLES	DIMENSIONS MAXIMA des particules FLOTTEES
Mispickel (densité 6,2)	Créosote + Butylxanthate de potassium	82°	2,3 mm	
	Hexylxanthate de potassium ...	76°30'	2,3 mm	
	Amylxanthate de potassium	82°	2,3 mm	2,0 mm
	Ethylxanthate de potassium ...	72°30'	2,2 mm	2,0 mm
	Butylxanthate de potassium ...	84°	2,3 mm	
	Isopropylxanthate de potassium	77°	2,3 mm	
Pyrite (densité 5)	Butylxanthate de potassium ...	75°	2,6 mm	2,3 mm
Galène (densité 7,5)	Hexylxanthate de potassium ...	86°	2,0 mm	1,8 mm
	Amylxanthate de potassium	74°	2,0 mm	1,8 mm
	Ethylxanthate de potassium ...	76°	2,0 mm	1,8 mm
	Butylxanthate de potassium ...	76°	2,0 mm	1,8 mm
	Isopropylxanthate de potassium	73°	2,0 mm	
	Isopropylxanthate de sodium ..	72°30'	2,0 mm	
Blende (densité 4,1)	Hexylxanthate de potassium ...	83°	3,0 mm	2,5 mm
	Amylxanthate de potassium	76°	2,9 mm	2,5 mm
	Ethylxanthate de potassium ...	78°	2,9 mm	2,5 mm
	Butylxanthate de potassium ...	77°	2,9 mm	2,5 mm
	Isopropylxanthate de potassium	71°30'	2,9 mm	2,4 mm
	Isopropylxanthate de sodium ..	71°30'	2,9 mm	
Calcite (densité 2,7)	Diamine en C ₁₈	82°20'	4,7 mm	2,0 mm
	Acide oléique	75°50'	4,7 mm	2,0 mm
	Acide stéarique	62°30'	3,8 mm	1,9 mm

TABLEAU VIII. — Relations entre les angles de contact et les tailles maxima flottables de quelques sulfures.

2. 2. — TRAVAIL D'ADHÉSION

Si l'on passe du système constitué par un solide placé dans une phase gazeuse ou liquide, au système constitué par le même solide placé au contact de la phase gazeuse et de la phase liquide, il se produit une variation d'énergie. Cette variation est caractérisée par un travail : le travail d'adhésion du solide à l'interface liquide-gaz. Le travail d'adhésion est fonction de plusieurs variables :

- la taille des particules,
- le temps de flottation,
- la nature et la concentration des réactifs collecteurs.

A. — TRAVAIL D'ADHÉSION ET TAILLE DES PARTICULES

Soit un minéral dont la surface de contact est S , flottant à la surface de l'eau. L'interface air-eau est diminuée de la surface S . Par contre, l'interface air-minéral est augmentée de S . A. M. Gaudin (1957) donne l'évaluation suivante du travail d'adhésion :

$$\Delta W = S(E_{am} + E_{ae} + E_{me})$$

où E_{am} , E_{ae} et E_{me} sont respectivement l'énergie de surface air-minéral, air-eau et minéral-eau.

Sachant d'autre part que :

$$\cos \theta = \frac{T_{am} - T_{em}}{T_{ae}}$$

l'expression de la variation du travail d'adhésion s'écrit :

$$\Delta W = SE_{ae} (1 - \cos \theta)$$

Pour un angle de contact constant, le travail d'adhésion décroît suivant le carré de la dimension des particules.

EXEMPLE. — La dimension maximum flottable des sulfures est de l'ordre de 2,5 mm; l'angle de contact est de l'ordre de 75°. En prenant $E_{am} = 70$ ergs/cm², le travail d'adhésion à l'interface eau-air est :

$$\Delta W = 0,06 \times 70 (1 - \cos 75^\circ) = 3,11 \text{ ergs}$$

Pour des particules de 0,25 mm, on trouve $\Delta W = 0,031$ ergs.

Cependant, ce phénomène n'est pas à l'origine de la diminution de la flottabilité des minéraux avec des dimensions décroissantes comme le montre les exemples industriels; en effet, le travail d'adhésion est proportionnel au carré des dimensions des particules; le travail dû à la pesanteur et à la poussée d'Archimède est proportionnel au cube des dimensions des particules.

ΔW étant le travail d'adhésion, ΔW_1 étant le travail résultant des forces de pesanteur et de la poussée d'Archimède, la somme des travaux est nulle à l'équilibre :

$$\Delta W + \Delta W_1 = 0$$

Or ΔW_1 décroît plus vite que ΔW pour des particules de taille décroissante; donc ΔW augmente en valeur relative.

Par conséquent, un minéral réduit à des dimensions voisines du micron flottera à l'interface eau-air pour deux raisons :

1) La valeur relative du travail d'adhésion par rapport au travail de la résultante : force de la pesanteur - force de poussée, croît pour des grains de taille décroissante.

2) L'adsorption de molécules gazeuses qui est proportionnelle à la surface globale des particules peut devenir très importante pour des fines particules (Gaudin, 1957) et facilite de la sorte leur maintien à l'interface eau-air.

S'il n'est pas possible de flotter des « fines » sur table, la raison est simplement technique et réside dans la difficulté de les placer à l'interface air-eau en travaillant à partir d'une « pulpe ».

B. — TRAVAIL D'ADHÉSION ET TEMPS DE FLOTTATION

L'angle de contact varie avec le temps et, simultanément, la surface de contact varie. En conséquence, pour obtenir une expression mathématique du sens de la variation, il faut dériver par rapport à θ l'expression du travail d'adhésion.

$$\frac{d(\Delta W)}{d\theta} = E_{ae} (1 - \cos \theta) \frac{dS}{d\theta} + S \frac{dE_{ae} (1 - \cos \theta)}{d\theta}$$

Or, des phénomènes d'hystérésis rendent le terme $\frac{dS}{d\theta}$ négligeable (Gaudin, 1957) pendant quelques dizaines de minutes et il vient en première approximation :

$$\frac{d(\Delta W)}{d\theta} \# S \frac{dE_{ae} (1 - \cos \theta)}{d\theta}$$

Les courbes traduisant les mesures d'angle de contact avec le temps montrent que cet angle diminue légèrement pendant les premières minutes de fixation de la bulle. Au bout de quinze minutes, qui représente le temps maximum nécessaire à l'évacuation d'une particule sur une table de flottation, l'angle de contact a varié d'environ $1^\circ 30'$ en utilisant des butylxanthates sur des sulfures. La variation du travail d'adhésion qui en résulte est de l'ordre de 6 %. Cet exemple montre que le phénomène de flottation pelliculaire est un phénomène stable contrairement au phénomène de flottation par bulles. La flottation par écume dépend, en effet, de la ténacité des bulles qui transportent les particules minérales. La flottation pelliculaire est fonction de la stabilité du système eau-air-solide, stabilité essentiellement décrite par la grandeur et la quasi invariabilité de l'angle de contact pendant le temps de flottation.

C. — TRAVAIL D'ADHÉSION ET CONCENTRATION DE L'AGENT COLLECTEUR

L'angle de contact a été étudié pour des sections polies de mispickel d'Abbaretz en fonction de la concentration en amyloxanthate de potassium. Il est maximum pour 300 cm^3 d'une solution de xanthate à $1/30\,000$. La section polie utilisée pour les mesures avait une surface de 3 cm^2 et subissait un repolissage au feutre entre deux séries de mesures.

Le tableau IX donne l'expression du travail d'adhésion en fonction de la concentration en xanthates.

Concentration en amyloxanthate	Angle de contact	Travail d'adhésion spécifique $E(1-\cos\theta)$ en ergs/cm ² *
1/48.000	70°	43,9 < $\overline{46,1}$ < 50,5
1/56.000	85°	59,2 < $\overline{63,9}$ < 68,6
1/60.000	87°	61,6 < $\overline{66,3}$ < 70,0
1/62.000	83°30'	57,4 < $\overline{61,1}$ < 69,7
1/66.000	75°15'	47,6 < $\overline{52,2}$ < 55,8
1/72.000	61°	32,0 < $\overline{36,1}$ < 40,3

* Compte tenu d'une erreur inférieure à $\pm 3^{\circ}52'$, soit 2 fois l'écart type de la dispersion des résultats de 90 mesures d'angle de contact en utilisant l'amyloxanthate comme collecteur (cf. Chapitre III-3).

TABLEAU IX. — Travail d'adhésion spécifique du mispickel en fonction de la concentration du collecteur.

Pour une concentration de l'ordre de 1/60 000^e d'amyloxanthate, l'angle de contact passe par un maximum (fig. 10), donc le travail d'adhésion spécifique $dW = E(1 - \cos \theta)$ passe aussi par un maximum. Ce maximum a une explication thermodynamique.

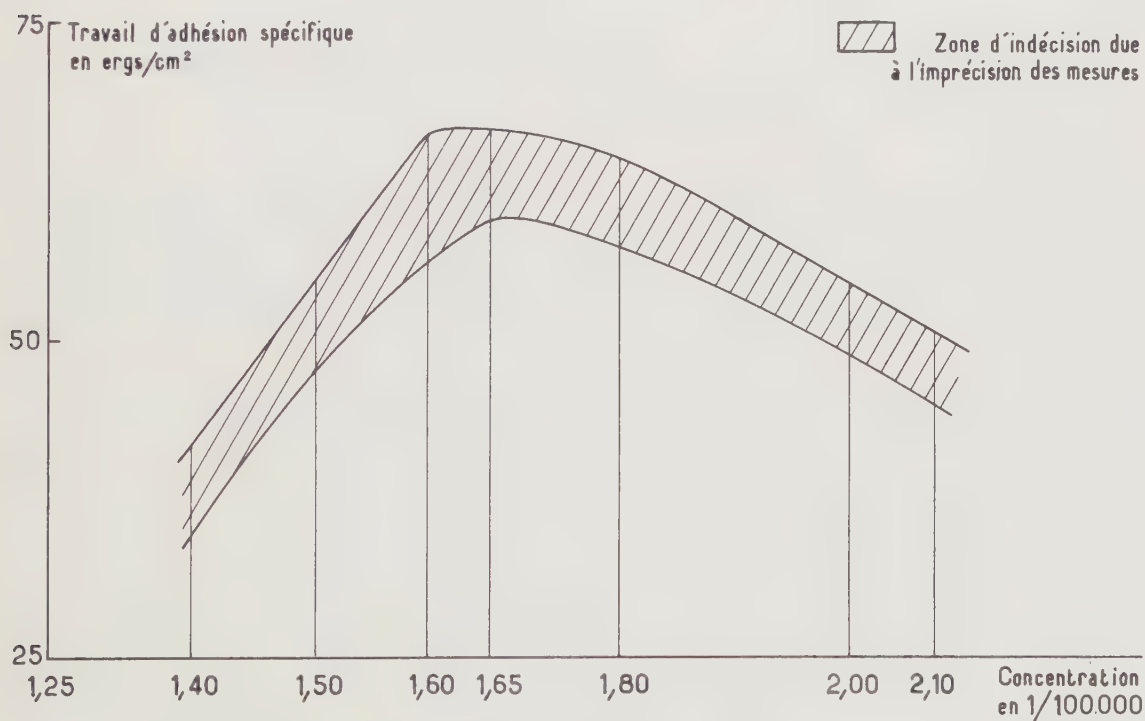


FIG. 10. — Variation du travail d'adhésion d'une particule à l'interface eau-air en fonction de la concentration du collecteur.

En effet, il existe une relation entre la densité d'adsorption Γ (en moles/cm²), la tension superficielle γ (en dynes par cm) et la concentration c (en mg/l). Cette relation est donnée par l'équation de Gibbs :

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial c}$$

avec $R = 8,37 \times 10^7$ (constante des gaz en ergs/degré) et T = température absolue.

Pour des concentrations d'agents tensio-actifs de l'ordre de 20 mg/litre de xanthate, la littérature montre (Pétersen, 1938) que la courbe construite en fonction de γ et c est pratiquement une droite. Donc $\partial \gamma / \partial c = \text{constante}$, d'où $\Gamma \neq -Kc$. Or, le rapport de la variation du travail d'adhésion dW et de la densité d'adsorption $d\theta$ est la mesure de l'énergie d'adsorption spécifique, ou chaleur d'adsorption (A. M. Gaudin, 1950) :

$$Q = \frac{dW}{d\Gamma} \neq \frac{d [E (1 - \cos \theta)] }{-K dc}$$

Pour les quantités d'agents tensio-actifs utilisés, la figure 10 montre que la quantité de chaleur est nulle pour une concentration de xanthate de l'ordre de 15 mg au litre (travail d'adhésion maximum). Si la concentration augmente au-delà de 15 mg/l, Q prend des valeurs négatives. Par contre, lorsque c passe de 0 à 15 mg, Q est positif, mais rapidement décroissant.

Dans la flottation pelliculaire des sulfures, les quantités de collecteur sont très faibles : quelques dizaines de grammes pour 1 000 kg de pulpe. La quantité de chaleur d'adsorption est faible puisqu'on se situe aux environs de $\left| \frac{dW}{d\Gamma} \right| = 0$.

D. — TRAVAIL D'ADHÉSION ET NATURE DU COLLECTEUR

Une solution d'amyloxanthate et de créosote de goudron de houille dans un solvant neutre donne des valeurs d'angle de contact qui varient en fonction des proportions des deux collecteurs. Le tableau X montre que la créosote a une action collectrice renforçante, permettant ainsi d'utiliser moins de xanthate. Par contre, la créosote seule donne des angles de contact inférieurs aux angles donnés par le xanthate seul.

Concentration en créosote	Concentration en amyloxanthate	Angle de contact	Travail d'adhésion spécifique (en erg/cm ²)
1/50.000	pas de xanthate	78°	55,4
pas de créosote	1/50.000	82°	60,1
1/170.000	1/68.000	87°45'	67,3
1/130.000	1/70.000	85°35'	64,6
1/90.000	1/90.000	82°	60,1

TABLEAU X. — Variations de l'angle de contact et du travail d'adhésion spécifique pour le mispickel, en fonction des proportions créosote-xanthate.

E. — CONCLUSIONS

La méthode qui vient d'être exposée est féconde lorsque l'on teste un collecteur par rapport à d'autres collecteurs, ou lorsque l'on recherche les quantités optima de deux collecteurs devant être employés sous forme de mélange. Cependant, les concentrations optima des collecteurs utilisés séparément ou sous forme de mélange ne sont pas transposables pour le conditionnement d'une pulpe. Cette méthode ne saurait donc être substituée aux essais directs sur pulpe qui seuls peuvent définir empiriquement les quantités optima d'agent collecteur.

3. — DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DES ANGLES DE CONTACT

Le but d'un dispositif expérimental pour la mesure des angles de contact est de donner une mesure simple et directe de l'angle θ , soit par photographie, soit par lecture directe, soit par calcul.

Différents dispositifs expérimentaux sont rapportés par la littérature suivant les buts que se proposaient les expérimentateurs.

N. K. Adam et G. Jessop (1925) étudiaient l'angle que donnait la ligne de contact d'un solide et d'un liquide. Dans ce but, ils immergeaient à moitié une surface plane polie.

Une bulle d'air peut être placée encore sous une section polie immergée ou, inversement, une goutte de liquide sur une section polie placée dans l'air. L'angle de contact est mesuré dans les deux cas par un microscope goniométrique.

A. F. Taggart, T. C. Taylor et C. R. Ince (1930) eurent l'idée de placer une bulle d'air sur une section polie à l'aide d'un tube. Ils remarquèrent que l'angle de contact a la même valeur lorsque la bulle est « captive » à l'extrémité du tube ou « libre », simplement accrochée à la surface polie. L'angle de contact est mesuré directement sur un verre dépoli où est projetée par un système optique l'image de la bulle. Dans le cas de très petites bulles, G. L. Mack (1936) déduit l'angle de contact de la mesure du diamètre et de la hauteur de la calotte sphérique des bulles assimilées à des sphères.

Pour la présente étude, le dispositif qui est décrit sur la figure 11 a été utilisé. Une section polie est immergée dans une cuve remplie par une solution du collecteur à une concentration convenable. La bulle d'air est accrochée à l'aide d'une micropipette à la surface du minéral. Un système optique constitué par un ensemble lampe, condensateur, diaphragme, microscope pourvu de son objectif et chambre noire, permet de recueillir sur un verre dépoli l'image d'une bulle grossie 15 fois environ.

L'angle de contact est mesuré directement sur le verre dépoli. Chaque bulle fait l'objet de deux mesures correspondant aux deux angles données par son image. Ces deux angles ne doivent pas différer de plusieurs degrés. S'ils diffèrent, on doit fixer une nouvelle bulle à une nouvelle place, car la cause de dissymétrie est soit un clivage, soit une irrégularité de surface, soit une contamination de la surface polie.

Il a été jugé inutile de tenir compte des *variations de température*, celles-ci ne dépassant pas au laboratoire quelques degrés lors de la période des essais.

Par contre, la *reproductibilité des résultats* a été un souci constant. Les angles sont mesurés pendant 15 minutes toutes les minutes. Pour chaque collecteur testé, les mesures sont faites sur 6 bulles d'air. Il en résulte en tout 90 mesures pour un collecteur. Les mesures obtenues pour un collecteur et un minéral donné sont représentées sur un graphique. Sur l'axe des abscisses figurent les temps, sur l'axe des ordonnées les angles. Il est donc possible de déterminer une courbe moyenne au milieu d'un nuage de points. L'ensemble des courbes moyennes obtenues pour différents collecteurs avec un même minéral permet de définir quel est le collecteur dont l'effet est maximum. Afin de savoir quel est l'agent tensio-actif qui est significativement supérieur aux autres, il est obligatoire de considérer la dispersion des mesures d'un même collecteur. Vu le grand nombre de mesures effectuées, on suppose que la distribution des résultats est gaussienne. A cet effet, pour chaque minute, on calcule la moyenne des mesures, la différence entre chaque mesure et la moyenne des mesures, puis le carré de cette différence. La somme des carrés a permis d'évaluer l'écart type de la dispersion. Il suffit alors de tracer de part et d'autre de la courbe moyenne deux courbes parallèles, lieu des points dont la distance aux points moyens est égale à deux fois l'écart type. On définit une zone comprise entre deux courbes extrêmes, zone dans laquelle doivent tomber théoriquement les résultats de 95 mesures sur 100 (Monjallon, 1954).

Si l'on compare deux zones relatives à deux collecteurs différents pour un même minéral, il est possible, dans le cas où les deux zones ne chevauchent pas l'une sur l'autre, d'affirmer qu'un collecteur est supérieur à l'autre avec un seuil d'erreur égal à 5 %.

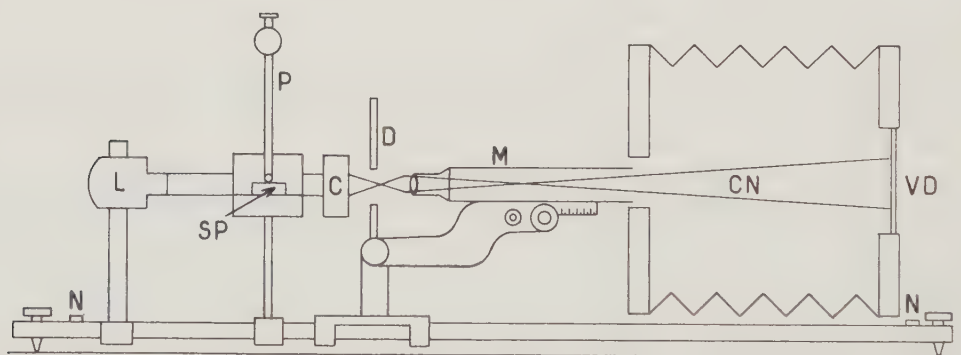


FIG. 11. — Dispositif expérimental pour la mesure des angles de contact.

N : Niveaux à bulle d'air.	D : Diaphragme.
L : Lampe.	M : Microscope muni de son objectif.
SP : Surface polie dans sa cuve.	CN : Chambre noire.
P : Micropipette pour fixer les bulles.	VD : Verre dépoli de lecture.
C : Condenseur.	

A TITRE D'EXEMPLE, le tableau XI reproduit le calcul qui a été effectué à partir des résultats des mesures d'angles pour une diamine, utilisée au pH 11, comme collecteur de la calcite.

La somme des carrés étant 20,2658, l'écart type de la distribution est :

$$\sigma = \sqrt{\frac{20,2658}{90 - 1}} = 0,47 \text{ grades} = 0^{\circ} 25'$$

mesure d'angle x degrés	moyenne $\bar{x}$ degrés	x- $\bar{x}$ degrés	x- $\bar{x}$ grades	(x- $\bar{x}$) ² grades	mesure d'angle x degrés	moyenne $\bar{x}$ degrés	x- $\bar{x}$ degrés	x- $\bar{x}$ grades	(x- $\bar{x}$) ² grades
84	83° 40'	0° 20'	0,37	0,1369	80	79° 50'	0° 10'	0,19	0,0361
84		0° 20'	0,37	0,1369	80		0° 10'	0,19	0,0361
84		0° 20'	0,37	0,1369	80		0° 10'	0,19	0,0361
83		0° 40'	0,74	0,5476	80		0° 10'	0,19	0,0361
83		0° 40'	0,74	0,5476	80		0° 10'	0,19	0,0361
84		0° 20'	0,37	0,1369	79		0° 50'	0,93	0,8649
82	82° 40'	0° 40'	0,74	0,5476	80	79° 30'	0° 30'	0,56	0,3136
83		0° 20'	0,37	0,1369	80		0° 30'	0,56	0,3136
83		0° 20'	0,37	0,1369	80		0° 30'	0,56	0,3136
82		0° 40'	0,74	0,5476	79		0° 30'	0,56	0,3136
83		0° 20'	0,37	0,1369	79		0° 30'	0,56	0,3136
83		0° 20'	0,37	0,1369	79		0° 30'	0,56	0,3136
81	82°	1°	1,11	1,2321	79	79° 10'	0° 10'	0,19	0,0361
82		0°	0,00	0,0000	79		0° 10'	0,19	0,0361
83		1°	1,11	1,2321	79		0° 10'	0,19	0,0361
82		0°	0,00	0,0000	79		0° 10'	0,19	0,0361
82		0°	0,00	0,0000	79		0° 10'	0,19	0,0361
82		0°	0,00	0,0000	80		0° 50'	0,93	0,8649
81	81° 20'	0° 20'	0,37	0,1369	79	79°	0°	0,00	0,0000
81		0° 20'	0,37	0,1369	79		0°	0,00	0,0000
81		0° 20'	0,37	0,1369	79		0°	0,00	0,0000
81		0° 20'	0,37	0,1369	79		0°	0,00	0,0000
82		0° 40'	0,74	0,5476	79		0°	0,00	0,0000
82		0° 40'	0,74	0,5476	79		0°	0,00	0,0000
81	80° 40'	0° 20'	0,37	0,1369	78	78° 40'	0° 40'	0,74	0,5476
81		0° 20'	0,37	0,1369	78		0° 40'	0,74	0,5476
81		0° 20'	0,37	0,1369	79		0° 20'	0,37	0,1369
81		0° 20'	0,37	0,1369	79		0° 20'	0,37	0,1369
80		0° 40'	0,74	0,5476	79		0° 20'	0,37	0,1369
80		0° 40'	0,74	0,5476	79		0° 20'	0,37	0,1369
81	80° 20'	0° 40'	0,74	0,5476	78	78° 10'	0° 10'	0,19	0,0361
81		0° 40'	0,74	0,5476	78		0° 10'	0,19	0,0361
80		0° 20'	0,37	0,1369	78		0° 10'	0,19	0,0361
80		0° 20'	0,37	0,1369	78		0° 10'	0,19	0,0361
80		0° 20'	0,37	0,1369	78		0° 10'	0,19	0,0361
80		0° 20'	0,37	0,1369	79		0° 50'	0,93	0,8649
81	80° 10'	0° 50'	0,93	0,8649	77	77° 30'	0° 30'	0,56	0,3136
80		0° 10'	0,19	0,0361	77		0° 30'	0,56	0,3136
80		0° 10'	0,19	0,0361	77		0° 30'	0,56	0,3136
80		0° 10'	0,19	0,0361	78		0° 30'	0,56	0,3136
80		0° 10'	0,19	0,0361	78		0° 30'	0,56	0,3136
80		0° 10'	0,19	0,0361	78		0° 30'	0,56	0,3136

TABLEAU XI. — Calcul de la dispersion des mesures d'angles de contact.

4. — PRECISION DES MESURES DES ANGLES DE CONTACT

L'écart type n'ayant pas été le même pour un même minéral en utilisant des collecteurs différents, le tableau XII donne une idée de l'ordre de grandeur des erreurs.

MINERAL	COLLECTEUR	ECART TYPE de la dispersion des mesures
Galène	<i>Hexylxanthate de potassium</i>	0°58'
	<i>Butylxanthate de potassium</i>	1°56'
	<i>Amylxanthate de potassium</i>	0°54'
	<i>Ethylxanthate de potassium</i>	1°28'
	<i>Isopropylxanthate de potassium</i>	1°18'
	<i>Isopropylxanthate de sodium</i>	1°13'
Blende	<i>Hexylxanthate de potassium</i>	0°55'
	<i>Butylxanthate de potassium</i>	0°37'
	<i>Amylxanthate de potassium</i>	1°38'
	<i>Ethylxanthate de potassium</i>	0°58'
	<i>Isopropylxanthate de potassium</i>	1°35'
	<i>Isopropylxanthate de sodium</i>	1°49'
Mispickel	<i>Hexylxanthate de potassium</i>	2°18'
	<i>Butylxanthate de potassium</i>	0°54'
	<i>Amylxanthate de potassium</i>	1°28'
	<i>Ethylxanthate de potassium</i>	0°33'
	<i>Isopropylxanthate de potassium</i>	2°11'
	<i>Amylxanthate (1/62 000)</i>	0°35'
	<i>Amylxanthate (1/66 000)</i>	0°38'
	<i>Créosote de goudron de houille</i>	1°13'
Pyrite	<i>Butylxanthate de potassium</i>	0°45'
Calcite	<i>Catafloat D S 10 (pH = 7)</i>	0°47'
	<i>Catafloat D S 10 (pH = 9)</i>	1°
	<i>Catafloat D S 10 (pH = 10)</i>	0°46'
	<i>Catafloat D S 10 (pH = 11)</i>	0°25'
	<i>Acide stéarique (pH = 6,8)</i>	0°23'
	<i>Acide oléique (pH = 6,8)</i>	0°25'
	<i>Acide linoléique (pH = 6,8)</i>	0°42'
	<i>Acide oléique (pH = 6)</i>	1°20'

TABLEAU XII. — Ecart types de la dispersion des mesures d'angle de contact pour quelques sulfures et pour la calcite.

Les résultats étant divisés en classes, si l'on porte sur un graphique en abscisse les classes et en ordonnées les fréquences, on obtient la courbe des fréquences des erreurs (fig. 12). Elle permet de dire par simple lecture que dans la méthode employée l'écart type le plus fréquent se situe entre 0° 35' et 0° 55'.

De plus, la courbe des fréquences a une allure franchement lognormale. Une série de mesures présentant des erreurs d'autant plus fréquentes qu'elles sont relativement faibles est d'ailleurs un fait commun dans les résultats de mesures physiques.

5. — RESULTATS DES MESURES DES ANGLES DE CONTACT

Dans les conclusions résultant des mesures, l'idée de pouvoir collecteur d'un agent tensio-actif est associée à la valeur de l'angle de contact. En conséquence, pour une même espèce minérale, une série de collecteurs classiques peuvent être testés afin de connaître le collecteur qui donne l'angle le plus élevé. Parfois, l'erreur expérimentale donne une dispersion telle qu'il est impossible de conclure.

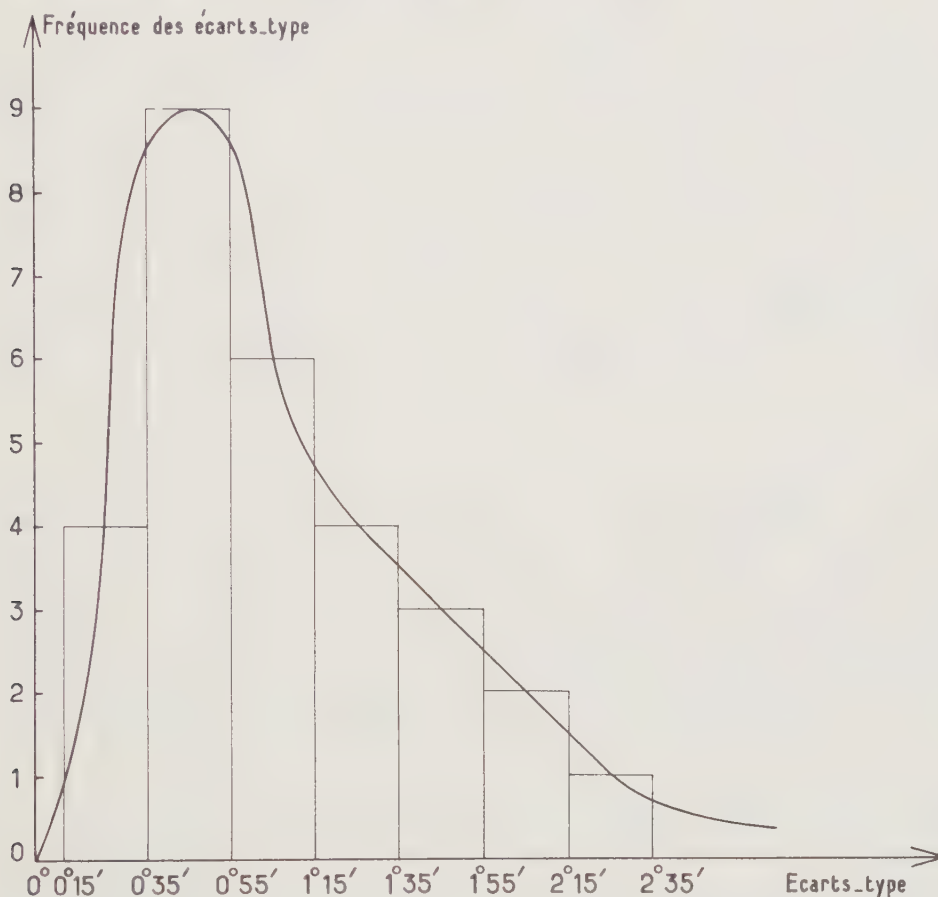


FIG. 12. — Courbe de fréquence des erreurs commises dans les mesures des angles de contact.

A. — RÉSULTATS DES MESURES SUR UN CARBONATE

Ciment calcaire de la couche grise du minerai de fer de Tressange.

Les effets collecteurs d'une diamine, le catafloat DS 10, sont étudiés en fonction du pH (fig. 13 A).

Il est très difficile de fixer une bulle à un pH neutre. C'est aussi pour ce pH que l'on obtient les plus faibles valeurs d'angle de contact et celles qui décroissent le plus rapidement en fonction du temps.

Les zones de dispersion des résultats étant très étroites pour l'ensemble des mesures, il est permis d'affirmer que le pH a une action significative sur l'angle de contact avec moins de 5 % de chance d'erreur et, par suite, sur le comportement de la calcite en flottation pelliculaire après collection par une diamine. Il est donc recommandé de flotter en pH 11. Ceci est vérifié totalement par l'expérience.

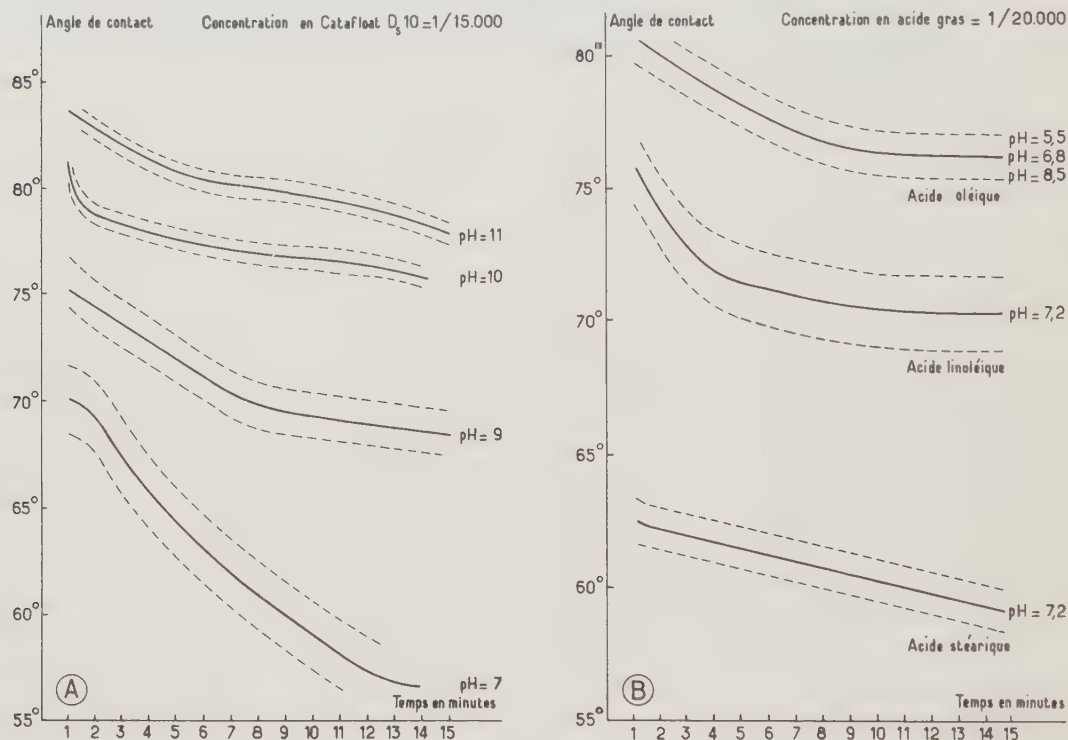


FIG. 13. — Calcite de Tressange : variation des angles de contact pendant 15 minutes en utilisant comme collecteur, à différents pH, une diamine (A) ou des acides gras (B).

Les angles de contact obtenus avec l'acide oléique sont les mêmes aux pH 5,5, 6,8 et 8,5. On peut conclure que l'acide oléique peut être employé dans un large champ de pH (fig. 13 B).

Les mesures montrent d'autre part que les diamines sont des collecteurs plus puissants que l'acide oléique. Ceci est vérifié par les essais. Cependant les diamines sont moins sélectives que l'acide oléique et ont tendance à flotter les argiles qui contiennent du fer, ne permettant pas une épuration du minerai à gangue calcaire sans nuire à la récupération du métal.

Enfin, si l'on compare les mesures d'angle pour la série d'acides gras en C₁₈, l'acide stéarique donne un angle de 62° 45', l'acide oléique un angle de 80°, l'acide linoléique un angle de 75° 45'. L'acide oléique est significativement le meilleur collecteur de la calcite, mais l'acide stéarique est plus sélectif, car il permet de séparer la calcite en ménageant une haute récupération du métal.

Remarque. Pour les mesures dont on vient de donner les résultats, les acides gras sont dilués dans l'eau à partir d'une solution alcoolique. La diamine est dissoute directement dans l'eau. La concentration optima du collecteur est 1/15 000°.

B. — RÉSULTATS DES MESURES SUR DES SULFURES

a) Mispickel d'Abbaretz.

D'après les courbes moyennes des variations de l'angle de contact en fonction du temps (fig. 14 A), les pouvoirs collecteurs des xanthates montrent la succession suivante :

Ethylxanthate < Isopropylxanthate < Amylxanthate < Butylxanthate

On retrouve ici la théorie qui veut qu'un collecteur soit d'autant plus puissant que sa chaîne hydrocarbonée est plus longue. Cependant, si l'on considère, associées aux courbes moyennes, les zones de dispersion des résultats, on peut seulement dire avec certitude que :

— les amyl- et butylxanthates donnent des angles de contact supérieurs à l'éthylxanthate;

— l'isopropylxanthate donne des angles de contact supérieurs à l'éthylxanthate.

L'isopropylxanthate apparaît comme un collecteur puissant du mispickel au pH 5,5, bien que sa chaîne hydrocarbonée ait une longueur relativement faible. Par contre, la créosote employée seule est un médiocre collecteur. Aussi la littérature donne-t-elle des exemples industriel d'emploi de créosote avec des xanthates.

b) Galène de Pierrefitte.

D'après les courbes moyennes de l'angle de contact en fonction du temps (fig. 14 B), les pouvoirs collecteurs des xanthates montrent la succession suivante :

Isopropylxanthate < Ethylxanthate < Amylxanthate < Butylxanthate < Hexylxanthate

Ici encore, le pouvoir collecteur semble être fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Cependant, si l'on fait intervenir les zones de dispersion (qui ne sont pas toutes tracées sur le graphique afin que celui-ci reste lisible), on peut seulement affirmer avec moins de 5 % de chance d'erreur que l'hexylxanthate est un collecteur supérieur aux autres xanthates.

c) Blende de Pierrefitte.

On peut faire les mêmes remarques que précédemment : seul l'hexylxanthate est supérieur aux autres xanthates avec certitude (fig. 14 C).

Cependant, le butylxanthate, qui passe dans la littérature pour un excellent collecteur de la blende, ne se distingue en rien des autres xanthates dans les mesures qui ont été effectuées. Cette constatation est d'ailleurs vérifiée par les essais de flottation sur table.

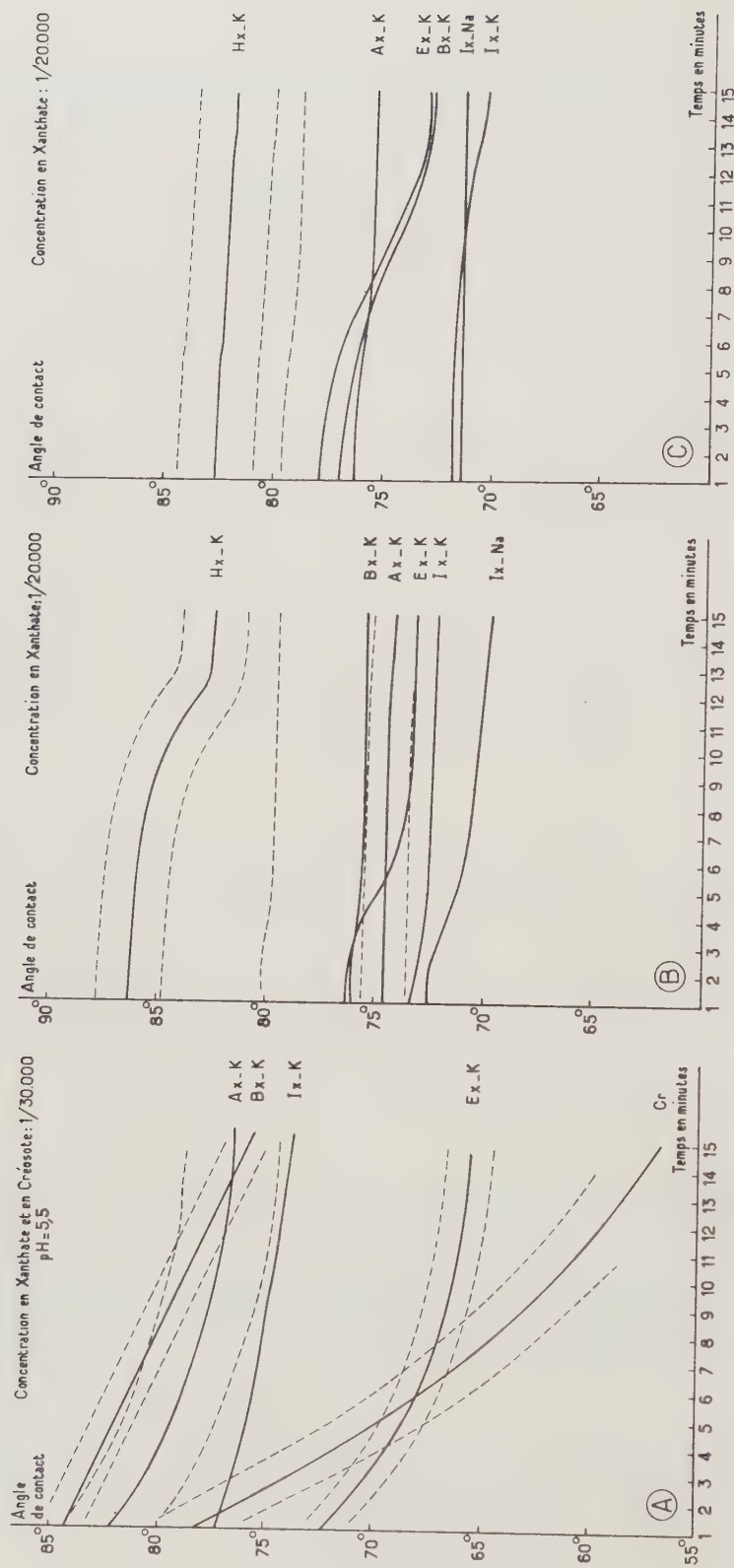


Fig. 14. — Variation des angles de contact pendant 15 minutes pour : (A) le mispickel d'Abbaretz en utilisant des xanthates et de la créosote comme collecteurs; (B) la galène et (C) la blende de Pierrefitte en utilisant des xanthates comme collecteurs.

Ax-K : Amyl-xanthate de potassium.
 Bx-K : Butyl-xanthate de potassium.
 Ix-K : Isopropyl-xanthate de potassium.
 Ex-K : Ethyl-xanthate de potassium.
 Cr : Créosote.

Hx-K : Hexyl-xanthate de potassium.
 Bx-K : Butyl-xanthate de potassium.
 Ax-K : Amyl-xanthate de potassium.
 Ex-K : Ethyl-xanthate de potassium.
 Ix-K : Isopropyl-xanthate de potassium.
 Ix-Na : Isopropyl-xanthate de sodium.

Hx-K : Hexyl-xanthate de potassium.
 Ax-K : Amyl-xanthate de potassium.
 Ex-K : Ethyl-xanthate de potassium.
 Bx-K : Butyl-xanthate de potassium.
 Ix-Na : Isopropyl-xanthate de sodium.
 Ix-K : Isopropyl-xanthate de potassium.

6. — VALORISATION DE LA METHODE DES ANGLES DE CONTACT

CORRÉLATION ENTRE LES RÉSULTATS DES MESURES
ET LES RÉCUPÉRATIONS MÉTALLURGIQUES

La mesure des angles de contact est d'une réalisation relativement facile et constitue un moyen aisé de juger entre autres de la force d'un collecteur et de l'influence du pH, de comparer plusieurs agents tensio-actifs entre eux, etc... Encore faut-il que les valeurs mesurées aient une correspondance avec la réalité. Or, la

MINERAL	REACTIFS	MESURES D'ANGLE	RECUPERATIONS METAL
Blende	Hexylxanthate	{ 8,3	9,5
		{ 8,3	9,7
		{ 8,3	9,7
	Amyl xanthate	{ 7,6	9,1
		{ 7,6	9,7
		{ 7,6	9,8
	Ethylxanthate	{ 7,8	9,9
		{ 7,8	9,7
		{ 7,8	9,6
		{ 7,8	9,8
	Butylxanthate	{ 7,7	8,9
		{ 7,7	9,2
		{ 7,7	9,3
Galène	Hexylxanthate	{ 8,6	9,6
		{ 8,6	9,5
		{ 8,6	9,6
	Amyl xanthate	{ 7,4	9,5
		{ 7,4	8,7
		{ 7,4	8,9
	Ethylxanthate	{ 7,6	9,2
		{ 7,6	9,5
		{ 7,6	9,3
		{ 7,6	9,5
	Butylxanthate	{ 7,6	9,1
		{ 7,6	9,2
		{ 7,6	9,2
Mispickel	Créosote et	{ 8,2	9,6
	Butylxanthate		
	Amyl xanthate	8,4	9,9
Pyrite	Butylxanthate	7,5	8,6

TABLEAU XIII. — Comparaison des mesures d'angle et des récupérations métal.

flottation pelliculaire sur table constitue un moyen de vérification excellent. En effet, d'une part la flottabilité d'une particule à l'interface air-eau est fonction directe de l'angle de contact; d'autre part, la flottation sur table est une flottation en milieu calme, peu perturbée par des phénomènes dynamiques. Les mesures d'angle de contact et les récupérations métal obtenues pour les essais correspondant aux mesures ont été réunies dans le tableau XIII, où sont exposés 29 résultats pour des sulfures. Dans le but de simplifier les calculs, des valeurs proportionnelles ont été données aux résultats réels. Ce tableau donne deux colonnes de valeurs à comparer suivant la méthode du coefficient de corrélation de Karl Pearson (Mothes).

Le tableau XIV donne la disposition habituelle du calcul de coefficient de corrélation.

X	Y	(X - $\bar{X}$)	(X - $\bar{X}$) ²	(Y - $\bar{Y}$)	(Y - $\bar{Y}$) ²	(X - $\bar{X}$). (Y - $\bar{Y}$)
8,3	9,5	+0,36	0,1296	+0,1	0,01	+0,036
8,3	9,7	+0,36	0,1296	+0,3	0,09	+0,108
8,3	9,7	+0,36	0,1296	+0,3	0,09	+0,108
7,6	9,1	-0,34	0,1156	-0,3	0,09	+0,102
7,6	9,7	-0,34	0,1156	+0,2	0,04	-0,068
7,6	9,8	-0,34	0,1156	+0,4	0,16	-0,136
7,8	9,9	-0,14	0,0196	+0,5	0,25	-0,070
7,8	9,7	-0,14	0,0196	+0,3	0,09	-0,042
7,8	9,6	-0,14	0,0196	+0,2	0,04	-0,028
7,7	8,9	-0,24	0,0576	-0,5	0,25	+0,120
7,7	9,2	-0,24	0,0576	-0,2	0,04	+0,048
7,7	9,3	-0,24	0,0576	-0,1	0,01	+0,024
8,6	9,6	+0,66	0,4356	+0,2	0,04	+0,132
8,6	9,5	+0,66	0,4356	+0,1	0,01	+0,066
8,6	9,6	+0,66	0,4356	+0,2	0,04	+0,132
7,4	9,5	-0,54	0,2916	+0,1	0,01	-0,054
7,4	8,7	-0,54	0,2916	-0,7	0,49	+0,378
7,4	8,9	-0,54	0,2916	-0,5	0,25	+0,270
7,6	9,2	-0,34	0,1156	-0,2	0,04	+0,068
7,6	9,5	-0,34	0,1156	+0,1	0,01	-0,034
7,6	9,3	-0,34	0,1156	-0,1	0,01	+0,034
7,6	9,1	-0,34	0,1156	-0,3	0,09	+0,102
7,6	9,2	-0,34	0,1156	-0,2	0,04	+0,064
7,6	9,1	-0,34	0,1156	-0,3	0,09	+0,102
7,8	9,8	-0,14	0,0196	+0,4	0,16	-0,056
7,6	9,5	-0,34	0,1156	+0,1	0,01	-0,034
8,2	9,6	+0,26	0,0676	+0,2	0,04	+0,052
8,4	9,9	+0,46	0,2116	+0,5	0,25	+0,230
7,5	8,6	-0,44	0,1936	-0,8	0,64	+0,352
			4,4504		3,38	+1,946

TABLEAU XIV. — Calcul du coefficient de corrélation.

Les résultats du calcul précédent permettent de calculer le coefficient de corrélation :

$$\rho = \frac{1,946}{\sqrt{3,38} \sqrt{4,504}} = 0,504$$

Le coefficient de corrélation est donc de 0,504; mais encore faut-il calculer le coefficient de Student Fischer pour savoir si l'on peut conclure à une corrélation.

$$t = \frac{0,504 \sqrt{29-2}}{\sqrt{1-0,504^2}} = 3,506$$

La table de Student Fisher permet de conclure avec plus de 99 chances sur 100 qu'il y a corrélation.

Le fait qu'une corrélation existe dans 99 % des cas entre les mesures d'angle et les récupérations du métal dans la flottation pelliculaire sur table valorise pleinement la méthode des angles de contact. Cette méthode constitue un moyen simple et utile d'étude de réactifs et de comparaison de leur pouvoir collecteur.

Elle a surtout valeur d'un dégrossissage lorsqu'on veut étudier quels agents tensio-actifs doivent être employés pour flotter une espèce minérale et quelles doivent être leurs conditions d'emploi.

7. — CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE FONDAMENTALE

Les conclusions issues de l'étude fondamentale intéressent à la fois le domaine théorique et le domaine technique.

D'un point de vue théorique : 1) le phénomène de flottation pelliculaire est un phénomène stable; 2) les quantités de collecteurs nécessaires pour provoquer un phénomène exploitable correspondent logiquement à des échanges thermiques nuls ou très faibles.

D'un point de vue pratique : 1) la flottation pelliculaire permet de flotter des particules de dimensions 10 fois supérieures à celles des particules d'une pulpe de flottation en cellules; 2) le procédé est limité par les fines granulométries; car il est difficile de mettre des grains fins en contact avec l'interface air-liquide. Même si ce problème technique était résolu, le phénomène ne serait pas sélectif.

Enfin une corrélation indéniable existe entre les résultats des mesures d'angles et les résultats métallurgiques. L'angle contact apparaît comme la mesure simple du facteur primordial régissant la séparation par flottation pelliculaire : la flottabilité de l'espèce minérale après collection par un agent tensio-actif.

IV.— APPLICATIONS DE LA FLOTTATION PELLICULAIRE

1. — EPURATION PAR FLOTTATION PELLICULAIRE D'UN CONCENTRE OBTENU PAR GRAVITE

Les appareils de traitement par gravité fournissent généralement un concentré de minéraux lourds qui doit être retraité en vue d'isoler l'espèce minérale de valeur des autres espèces de densité élevée. Un problème fréquent de l'industrie minière réside dans l'épuration des concentrés de wolfram et d'étain pollués par du mispickel et de la pyrite. Ces produits sont originaux par bien des caractères :

— leur *concentration* : dans le tableau XV figurent les teneurs en métal de différents concentrés gravimétriques.

DESIGNATION DE LA MINE	POURCENTAGE DU CONCENTRE	
	de wolfram en WO_3	d'étain en Sn
Clinga Wolfram and Tin Mines (1945)	1,3%	
Puy-les-Vignes (1954)	3,0%	
Puy-les-Vignes (1956)	15,0 %	
Geevor Tin Mines (1945)	16 à 29 %	
Abbaretz		12 à 60%
Geevor Tin Mines		21,3%

TABLEAU XV. — Exemples de concentrés de wolfram et d'étain.

— leur *faible tonnage* : le tonnage de ces concentrés est très faible par rapport au tonnage de tout venant traité. Il est donc susceptible de s'accomoder d'un traitement nécessitant un faible débit.

— leur *densité* : ces concentrés sont formés d'espèces minérales de densité élevée, difficiles à séparer par des procédés utilisant les forces de pesanteur. De plus, une flottation des éléments sulfurés est délicate pour deux raisons : l'abondance des sulfures et des sulfoarséniures est telle que dans une cellule les mousses transportent énormément d'étain et de wolfram, ce qui impose des relavages; d'autre part, la haute densité de la cassitérite et du wolfram rend insuffisante l'agitation d'une cellule ordinaire et ces espèces minérales ont tendance à rester au fond des bacs.

— leur *granulométrie* : les plus gros éléments ont généralement une dimension de l'ordre de 1 à 2 mm, nécessitant un broyage pour une séparation par flottation en cellule.

Le procédé idéal d'épuration est par conséquent un procédé physico-chimique qui ne soit ni la gravité, ni la flottation par écume, et qui puisse traiter des granulométries

grossières. F.B. Michell (1945) a réussi à traiter avec succès par flottation, sur un modèle de table original, les concentrés sulfurés de Cornouailles et du Portugal.

A l'aide des exemples industriels et des observations faites en laboratoire, il est possible d'analyser les facteurs régissant l'épuration par flottation pelliculaire d'un concentré gravimétrique.

1.1. — FACTEURS DÉPENDANT DU MINERAI À TRAITER

Trois facteurs sont prépondérants : la granulométrie du concentré gravimétrique, sa teneur en espèces minérales qui le constituent, et leurs densités. En effet, au phénomène de flottation se superpose un phénomène de gravité; le film d'eau a tendance à faire sauter les riffles garnissant la table aux fines particules qui ne devraient pas être flottées. D'autre part, les fines particules restent en suspension dans le film d'eau; elles peuvent même être sensibles à la turbulence qui règne sur le plateau de la table.

En conséquence, des coupures granulométriques s'imposent, afin d'adapter les facteurs mécaniques à la finesse du concentré traité. Ces coupures sont fonction de la densité, de la forme et de l'abondance des espèces minérales traitées.

Les exemples industriels du traitement des concentrés de wolfram et de cassitérite pollués par du soufre et de l'arsenic, les essais effectués sur des concentrés de cassitérite permettent de tirer quelques enseignements pratiques.

A. — MINES DE WOLFRAM (Michell, 1945, 1950; Allan, 1952)

Les résultats donnés ci-après sont parfois fragmentaires, mais permettent d'avoir une appréciation assez nette du facteur granulométrie.

a) *Clinga Wolfram and Tin Mines* (Angleterre).

Le concentré de wolfram est pollué par du mispickel. La fraction granulométrique traitée par flottation sur table est constituée par les grains dont la taille est comprise entre 0,2 mm et 1,6 mm. Les résultats sont donnés par le tableau XVI.

Produits	WO ₃ %	As %
<i>Concentré</i>	49,5	1
<i>Mixte</i>	12,0	16,2
<i>Stérile</i>	0,4	-

TABLEAU XVI. — Résultats de flottation sur table du concentré de wolfram aux *Clinga Wolfram and Tin Mines*.

Produits	WO ₃ %
<i>Alimentation</i>	1,26
<i>Concentré</i>	73,94
<i>Mixte</i>	-
<i>Stérile</i>	0,49

TABLEAU XVII. — Résultats des essais de laboratoire sur le concentré gravimétrique de *Clinga*.

Des essais de laboratoire sur le même concentré permettent d'obtenir les résultats du tableau XVII.

b) **Geevor Tin Mines** (Angleterre).

Le Professeur F. B. Michell a traité sur table un concentré pyriteux provenant de ces mines, après avoir opéré un classement volumétrique. Les fractions 1,6 — 0,6 mm, 1 — 0,6 mm, 0,4 — 0,15 mm ont donné les résultats du tableau XVIII.

	Fraction 1,6-0,6 mm		Fraction 1-0,6 mm		Fraction 0,4-0,15 mm	
	WO ₃ %	S %	WO ₃ %	S %	WO ₃ %	S %
<i>Alimentation</i>	19,56	30,79	28,82	28,11	16,84	28,00
<i>Concentré</i>	71,70	0,13	71,5	1,61	63,50	0,18
<i>Mixte</i>	11,80	15,42	5,3	0,81	2,60	1,80
<i>Stérile</i>	0,20	47,50	0,2	40,50	0,3	46,00
<i>Récupération métal</i>	89,8	-	98,8	-	96,75	-

TABLEAU XVIII. — Résultats des essais de laboratoire sur un concentré de wolfram pyriteux des Geevor Tin Mines.

c) **Ribeira** (Portugal).

Le concentré de wolfram et scheelite pollué par du mispickel est divisé en deux fractions : la fraction 1,6 — 0,6 mm et la fraction inférieure à 0,6 mm. On ne connaît malheureusement pas la teneur de l'alimentation; elle est certainement élevée. Les résultats de flottation sur table sont consignés dans le tableau XIX.

	WO ₃ %	As %	S %
<i>Concentré</i>	70,23	0,03	0,69
<i>Stérile</i>	2,10	19,82	25,55
<i>Mixtes (scheelite)</i>	11,65	1,30	3,92

TABLEAU XIX. — Résultats de flottation sur table du mispickel à Ribeira.

d) **Panasqueira** (Portugal).

La littérature ne renseigne pas sur la teneur de l'alimentation des tables de flottation ni sur les coupures, mais la granulométrie du concentré arsénieux est comprise entre 2,5 et 0,15 mm.

e) **Puy-les-Vignes** (France).

En octobre 1954, un concentré sulfuré traité sur table, dont la granulométrie était comprise entre 2,4 et 0,2 mm, sans qu'il soit effectué de coupures volumétriques, donnait les résultats du tableau XX.

	WO ₃ %	Répartition %
<i>Alimentation</i>	3	-
<i>Concentré</i>	47	94
<i>Stérile</i>	0,2	6

TABLEAU XX. — Résultats de flottation sur table de la pyrite et du mispickel à Puy-les-Vignes (1954).

Par la suite, des récupérations supérieures à 95 % ont été obtenues avec un concentré sulfuré titrant 15 % de WO_3 , en faisant les coupures granulométriques suivantes : 2 — 1 mm, 1 — 0,5 mm, 0,5 — 0,25 mm.

EN RÉSUMÉ, si l'on définit la raison granulométrique comme étant le rapport des dimensions du plus gros grain aux dimensions du plus petit grain d'une fraction, les exemples des mines de wolfram montrent :

— qu'une raison de 2 à 4 est utilisée pour des alimentations ayant une teneur en WO_3 supérieure à 15 % ;

— qu'une raison supérieure à 4 et pouvant atteindre 11 est utilisée pour des alimentations ayant une teneur en WO_3 de l'ordre de 1 à 2 % ;

— qu'il n'existe pas d'exemples où l'on traite une fraction granulométrique inférieure à 0,15 mm ;

— qu'il est possible de flotter des grains de mispickel et de pyrite de dimensions égales à 2 et 2,5 mm.

B. — MINES DE CASSITÉRITE (Michell, 1945; Allan, 1952)

a) Clinga Mines (Angleterre).

Le concentré arsénieux traité a une granulométrie comprise entre 1,6 et 0,2 mm. Les résultats sont donnés dans le tableau XXI.

	Sn %	As %
<i>Alimentation</i>	3 (environ)	-
<i>Concentré</i>	23	2,1
<i>Mixtes</i>	8,8	16,2
<i>Stérile</i>	0,8	-
<i>Récupération métal</i>	80	-

TABLEAU XXI. — Résultats de flottation sur table du mispickel à Clinga.

b) Ribeira (Portugal).

Le concentré arsénieux est divisé en deux fractions : la fraction 1,6 — 0,6 mm et la fraction inférieure à 0,6 mm. On ne connaît malheureusement ni la teneur de ces fractions, ni les résultats par fraction. Le résultat global de l'opération est donné dans le tableau XXII.

	Sn %	As %	S %
<i>Concentré</i>	30,69	1,30	3,92
<i>Stérile</i>	3,48	19,82	25,85

TABLEAU XXII. — Résultats de flottation sur table de la pyrite et du mispickel à Ribeira.

c) **Geevor Tin Mines** (Angleterre).

90 % en poids du concentré pyriteux sont pratiquement compris dans la fraction 0,4 — 0,1 mm. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau XXIII.

	Sn %	S %	Répartition Sn %
<i>Alimentation</i>	21,9	-	100,00
<i>Concentré 1</i>	36,75	1,65	45,55
<i>Concentré 2</i>	46,60	3,37	45,42
<i>Mixte</i>	7,60	5,12	8,07
<i>Stérile</i>	0,65	-	0,96

TABLEAU XXIII. — Résultats de flottation sur table de la pyrite à Geevor Tin Mines.

d) **Abbaretz** (France).

Le concentré arsénieux et pyriteux a une granulométrie comprise entre 2,5 et 0,07 mm. Il est traité à l'aide de deux tables, la deuxième traitant le concentré de la première. Les résultats sont malheureusement assez fragmentaires.

	Sn %	As %
<i>Alimentation</i>	12 à 60 %	2 à 30 %
<i>Stérile 1ère table</i>	0,2 %	-
<i>Concentré</i>	71 %	< 1 %

TABLEAU XXIV. — Résultats de flottation sur table du mispickel à Abbaretz.

La variabilité de teneurs de l'alimentation est corrigée par le traitement sur deux tables en série.

EN RÉSUMÉ, les exemples de l'industrie montrent que les raisons granulométriques sont ici infiniment plus larges que dans le traitement des concentrés de wolfram; on relève cependant une tendance à diminuer la raison granulométrique lorsque les teneurs en étain augmentent. La taille minimum des particules est de l'ordre de 0,07 mm.

C. — ESSAIS DE LABORATOIRE

a) **Le minerai.**

Le matériau qui constitue l'objet des recherches est un concentré d'étain pyriteux et arsénieux provenant de la mine d'Abbaretz (cf. tableau XXV).

Ce concentré est encore pollué par du quartz présentant parfois des débris jaunâtres qui ont été définis comme étant constitués par des écailles de muscovite. Il faut encore signaler accessoirement de la tourmaline et quelques traces de beryl.

Les mixtes minéralogiques qui ont été observés sont de fines inclusions globuleuses de cassitérite dans des grains de quartz. On rencontre aussi parfois des mixtes cassitérite-muscovite provenant certainement de cristaux de cassitérite fracturés, puis cimentés par des petits lits de muscovite associée au quartz. Par contre, il n'existe pas de mixtes mispickel-quartz ou pyrite-quartz.

Tamis (en mm)	Poids %	Si O ₂ %	Fe %	As %	Sn %
0,833	6,4	9,05	29,29	16,19	13,41
0,589	21,6	7,25	27,90	25,61	10,06
0,417	26,4	11,10	28,59	21,66	11,92
0,295	23,6	10,90	27,90	25,42	11,92
0,208	8,6	12,35	25,11	18,45	12,52
0,147	5,2	14,40	24,40	15,44	14,91
0,104	3,8	14,00	24,41	15,06	14,91
0,074	1,2	13,25	25,11	15,63	13,71
< 0,074	1,2	11,40	27,90	20,71	9,54
0 à 2 mm	100,0	10,63	27,55	22,55	14,44

TABLEAU XXV. — Caractéristiques du concentré d'étain arsénieux d'Abbaretz.

Pratiquement 90 % du concentré sont contenus dans la fraction 0,8—0,1 mm. D'après les exemples de la littérature, il est possible de traiter cette fraction avec une bonne récupération sans opérer de coupures granulométriques.

b) Signification de la granulométrie.

L'importance du paramètre granulométrie est défini vis-à-vis des facteurs intéressant la préparation du minerai avant la flottation, c'est-à-dire le débit et le mode de conditionnement.

Chaque paramètre reçoit deux niveaux de signification, suivant la méthode d'analyse factorielle.

Le *conditionnement* étant opéré dans un conditionneur horizontal et dans un conditionneur à hélice dont l'axe est vertical : C₁ représente le conditionnement dans un conditionneur à hélice; C₂ représente le conditionnement dans un conditionneur à pales.

Deux *granulométries* différentes d'une même alimentation étant utilisées : G₁ représente une granulométrie dont 6,2 % sont inférieurs à 0,08 mm; G₂ représente une granulométrie dont 28,2 % sont inférieurs à 0,08 mm.

Deux *débits solides* alimentant le conditionneur : D₁ représente un débit de 12,5 kg/heure; D₂ représente un débit de 15,5 kg/heure.

Les autres facteurs sont maintenus constants. Ces trois facteurs sont testés suivant un plan factoriel d'étude par rapport aux récupérations d'étain et par rapport aux teneurs en arsenic des concentrés.

PLAN FACTORIEL APPLIQUÉ AUX TENEURS EN ÉTAÏN.

Les résultats des essais sont donnés dans le tableau XXVI.

Nomenclature des essais	Récupération Sn	(Récupération Sn) ²
G ₁ D ₁ C ₁	95,23	9068,7529
G ₁ D ₂ C ₁	93,22	8689,9684
G ₂ D ₁ C ₁	79,81	6369,6361
G ₂ D ₂ C ₁	77,87	6063,7369
G ₁ D ₁ C ₂	93,79	8796,5641
G ₁ D ₂ C ₂	91,82	8430,9124
G ₂ D ₁ C ₂	90,50	8190,2500
G ₂ D ₂ C ₂	77,88	6065,2944
Totaux :	700,12	61675,1152

TABLEAU XXVI. — Plan factoriel de travail appliqué aux récupérations d'étain.

On déduit du tableau XXVI :

$$\frac{(\Sigma X)^2}{8} = 61271,0018 \text{ (facteur correctif); } \Sigma X^2 = 61675,1152 \text{ (somme des carrés)}$$

La somme des carrés totale est :

$$\Sigma X^2 - \frac{(\Sigma X)^2}{8} = 404,1134$$

Le calcul de la variance des effets G, D, C et des interactions CD, GD, CG permet de dresser le tableau XXVII.

TYPE DE L'EFFET	SOURCE DE VARIANCE	DEGRE DE LIBERTE	SOMME DES CARRÉS
Effet dû à 1 facteur	C	1	7,72
	D	1	42,96
	G	1	313,00
Interaction du 1er ordre	CD	1 × 1	14,15
	GD	1 × 1	11,01
	GC	1 × 1	2,09
Résidu	Erreur expérimentale	1	13,18
	Totaux :	7	404,11

TABLEAU XXVII. — Tableau des variances.

La table de Snedecor montre qu'une variance pour être significative dans 95 % des cas doit être supérieure à : $13,18 \times 161 = 2121,19$; il n'y a pas de variance qui soit supérieure à ce nombre dans le calcul présent.

Il est cependant possible de voir si les moyennes des rendements avec une granulométrie G₁ sont significativement différentes des moyennes des rendements avec une granulométrie G₂.

$$\begin{aligned} \text{Granulométrie } G_1 : \text{moyenne} &= 93,515 \\ \text{Granulométrie } G_2 : \text{moyenne} &= 81,515 \\ \text{Différence des moyennes} &= 12 \end{aligned}$$

La table de Student Fisher donne les intervalles suivants :

Pour 5 % de chance d'erreurs, $\pm 12,706 \sqrt{2 \times 13,18 : 4} = 32,654$

Pour 10 % de chance d'erreurs, $\pm 6,314 \sqrt{2 \times 13,18 : 4} = 16,270$

Pour 20 % de chance d'erreurs, $\pm 3,078 \sqrt{2 \times 13,18 : 4} = 7,910$

On peut déduire de la comparaison des moyennes que la granulométrie donne une différence de moyenne significative dans 80 % des cas.

Ceci est concevable : une granulométrie contenant des fines de dimensions inférieures à 0,080 mm donne des rendements assez mauvais, car les fines de cassitérite sont entraînées vers le côté des concentrés d'arséniosulfures : le rendement métal Sn est diminué.

PLAN FACTORIEL APPLIQUÉ AUX TENEURS EN ARSENIC DES CONCENTRÉS D'ÉTAIN.

Les résultats des essais rapportés aux teneurs en arsenic des concentrés d'étain sont donnés dans le tableau XXVIII.

Nomenclature des essais	Teneur en As %	(Teneur en As %) ²
D ₂ C ₂ G ₁	0,46	0,2116
D ₂ C ₂ G ₂	1,39	1,9321
D ₁ C ₂ G ₁	0,82	0,6724
D ₁ C ₂ G ₂	1,70	2,8900
D ₂ C ₁ G ₁	1,72	2,9584
D ₂ C ₁ G ₂	2,62	6,8644
D ₁ C ₁ G ₁	1,17	1,3689
D ₁ C ₁ G ₂	2,30	5,2900
Totaux : 12,18		22,1878

TABEAU XXVIII. — Plan factoriel de travail appliqué aux teneurs en arsenic du concentré d'étain.

Ce plan factoriel est pris comme exemple dans l'exposé des méthodes; les conclusions sont les suivantes :

— Seuls les paramètres granulométrie et conditionnement sont reconnus significatifs, le premier dans 95 % des cas, le deuxième dans 90 % des cas.

— Une granulométrie grossière, supérieure à 0,08 millimètre, représente l'alimentation idéale. En effet, les fines de sulfure viennent difficilement en contact avec la surface de l'eau et, en cela, difficilement flottables.

— Le conditionnement dans un appareil horizontal apparaît intéressant, bien que le paramètre conditionnement soit secondaire vis-à-vis du paramètre granulométrie. Cependant, pour des fractions granulométriques de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre, ce mode de conditionnement peut être d'un grand intérêt.

c) Comparaison des variables granulométrie, conditionnement et débit.

Le paramètre *granulométrie* est significatif dans 95 % des cas pour la flottation des sulfures, dans 80 % des cas pour la récupération de l'étain. C'est à coup sûr le paramètre physique qui régit l'emploi des tables de flottation pour le traitement des concentrés d'étain.

Le paramètre *mode de conditionnement* apparaît comme un facteur d'autant plus important que la granulométrie est fine.

Le paramètre *débit*, du moins pour les niveaux de signification qui lui sont donnés, ne paraît avoir une signification que par rapport aux récupérations étain. On peut d'ailleurs dans ce cas tester les moyennes de rendements pour $D_1 = 12,5$ kg/heure et $D_2 = 15,5$ kg/heure.

moyenne pour D_1 : 89,83

moyenne pour D_2 : 85,20

différence des moyennes : 4,63

Les intervalles calculés par le test de Student Fisher sont :

avec 5 % de chance d'erreurs, $\pm 32,654$

avec 10 % de chance d'erreurs, $\pm 16,270$

avec 20 % de chance d'erreurs, $\pm 7,910$

Les moyennes ne sont donc pas significativement différentes avec 20 % de chance d'erreurs. On ne saurait donc pas tirer des conclusions à partir des niveaux de signification donnés au débit dans le plan factoriel.

d) Applications : traitement de fractions granulométriques séparées.

Les essais comparatifs (tableau XXIX) sont effectués avec un conditionneur horizontal et les quantités suivantes de réactifs :

300 grammes par tonne d'éthylxanthate de potassium,

300 grammes par tonne de créosote de goudron de houille,

800 grammes par tonne d'acide sulfurique.

Teneurs As dans :	Alimentation non classée	Alimentation classée	
	2 mm > G > 0,08 mm	2mm > G > 0,4mm	0,4mm > G > 0,08mm
<i>Alimentation</i>	22,10 %	22,58 %	21,49 %
<i>Concentré</i>	0,60 %	0,45 %	0,30 %
<i>Stériles</i>	26,00 %	27,0 %	28,0 %

TABLEAU XXIX. — Influence des coupures granulométriques sur l'épuration du concentré d'étain arsénieux.

Les résultats des teneurs en arsenic montrent qu'une coupure à 0,4 millimètre agit dans le sens d'une flottation plus complète des arséniosulfures.

D. — CONCLUSIONS

La littérature montre qu'à teneur voisine de métal utile, le traitement de wolfram exige des coupures granulométriques plus fines que la cassitérite. Les densités de la cassitérite et du wolfram étant peu différentes, la seule raison de cette exigence est la différence de forme des deux espèces minérales, le wolfram se présentant en paillettes, la cassitérite en éléments arrondis.

Les essais effectués sur le concentré d'étain apportent les résultats suivants :

a) Il est difficile de traiter des grains de taille inférieure à 80 microns par le procédé de flottation pelliculaire; en effet, une table à secousses ordinaire ne peut traiter de fines même si elles sont constituées par des substances très denses comme la cassitérite. Or, la table de flottation agit en table à secousses ordinaire sur le matériau non flotté.

Quant à la flottation des sulfures, la disproportion est trop grande entre les dimensions des fines de sulfures et l'épaisseur du film d'eau. Ces fines restent en suspension et peuvent venir polluer le concentré.

b) D'une manière générale, il est recommandé de jouer sur la granulométrie afin d'avoir de bonnes récupérations d'étain et des concentrés épurés. Les paramètres mécaniques subissent un réglage spécial pour chaque fraction traitée.

1.2. — FACTEURS RÉGISSANT LA PRÉPARATION DU MINÉRAI

La préparation du minerai en vue de la flottation pelliculaire consiste à mettre le minerai en contact avec les réactifs. Deux facteurs interviennent pendant cette phase : ce sont le pourcentage de solide de la pulpe et le mode de conditionnement (type de conditionneur et temps).

A. — POURCENTAGE DE SOLIDE DANS LA PULPE CONDITIONNÉE

Une habitude héritée du procédé d'agglomération veut que l'on conditionne en pulpe solide. Tous les exemples industriels rapportent un conditionnement en pulpe épaisse contenant 50 à 70 % de solide en poids. Il a été comparé les résultats métallurgiques récupération et rendement poids du traitement du concentré d'étain arsénieux d'Abbaretz. A la suite d'essais de laboratoire avec une pulpe à 60-70 % de solide et avec une pulpe à 15-20 % de solide, les récupérations d'étain ne montrent pas une variation de 1 %, les concentrés d'étain montrent seulement une variation de teneurs en As de 0,22 %. On ne peut dire dans ces conditions qu'un mode de conditionnement est supérieur à l'autre.

B. — MODE DE CONDITIONNEMENT

L'industrie emploie généralement des conditionneurs horizontaux, simples tambours rotatifs munis de pales légèrement inclinées sur les génératrices du cylindre et dont le rôle est de faire avancer la pulpe. Ces appareils peuvent être encore munis d'une vis d'Archimède dont le rôle est semblable à celui des pales.

Il importe de voir la différence d'efficacité d'un conditionneur horizontal et d'un conditionneur à hélice ordinaire. Dans ce but, le conditionneur à hélice Denver de laboratoire a été comparé au conditionneur horizontal. Le temps de conditionnement dans les deux cas a été fixé à deux minutes trente secondes.

La comparaison a porté sur les granulométries des produits obtenus après flottation sur la table (tableau XXX).

Si l'on compare les granulométries des produits après séparation sur table, on s'aperçoit que la fraction inférieure à 0,104 mm est moins importante dans le concentré obtenu après traitement par conditionneur horizontal qu'après traitement par conditionneur à hélice. Il se passe exactement l'inverse si l'on considère les produits flottés.

	TAMIS (en mm)	POURCENTAGE DES POIDS CUMULÉS	
		Conditionneur horizontal	Conditionneur à hélice
<i>Concentré</i>	0,589	22,28	21,92
	0,208	83,28	82,31
	0,104	98,01	94,92
	< 0,104	100,00	100,00
<i>Sulfures flottés</i>	0,833	5,94	4,81
	0,589	26,23	24,40
	0,417	53,79	50,71
	0,295	76,85	76,18
	0,208	86,68	87,51
	0,147	91,00	97,08
	0,104	94,75	99,63
	0,074	96,25	99,82
	< 0,074	100,00	100,00

TABLEAU XXX. — Granulométries comparées du concentré et des sulfures flottés sur table suivant le mode de conditionnement.

Si l'on ajoute à cela que le concentré séparé après conditionnement normal titrait 1,12 % d'As et que le concentré séparé après conditionnement dans un appareil horizontal titrait 0,65 % d'As, il paraît certain que le conditionneur horizontal permet une collection plus poussée des fines inférieures à 0,1 mm que le conditionneur à hélice.

1.3. — FACTEURS MÉCANIQUES

Les facteurs mécaniques de la séparation des arséniosulfures et de la cassitérite sont les facteurs de réglage de la table. Ils dépendent surtout du débit solide que doit absorber l'appareil. La séparation peut être parachevée en employant des jets d'air comprimé dirigés sur la surface de la table et en réglant les quantités d'eau utilisées pour le traitement.

A. — DÉBIT SOLIDE DES TABLES DE FLOTTATION INDUSTRIELLES

L'industrie fournit quelques exemples de débit traité par une table du même type que celle utilisée dans les essais de laboratoire sur le concentré d'étain, mais de surface seize fois plus grande.

a) Wolfram : Mine de Puy-les-Vignes (France).

— *Traitement de la fraction 0,3-2 mm.* Il est aisé de calculer le tonnage horaire traité, à partir des moyennes de deux mois en 1954 (tableau XXXI). Il représente environ 200 kg/heure d'un produit titrant 60 à 70 % de sulfures.

— *Traitement de la fraction 0,25-2 mm.* On est arrivé par la suite à passer 300 kg/heure de 0,25-2 mm, mais en utilisant une grande rampe d'air comprimé.

— *Traitement de la fraction inférieure à 0,25 mm.* Le tonnage traité a été de 150 kg/heure.

— *Débit global de la fraction inférieure à 0,25 mm et de la fraction 0,25-2 mm.* La fraction 0,25-2 mm représente 75 % de l'alimentation et la fraction inférieure à 0,25 mm les 25 autres pour cents.

MOYENNES :	AOUT 1954		SEPTEMBRE 1954	
	Tonnage traité	WO ₃ %	Tonnage traité	WO ₃ %
<i>Alimentation</i>	28 t	3,14	40 t	2,58
<i>Stérile</i>	27,35 t	0,24	39 t	0,19
<i>Concentré</i>	0,65 t	81,00	1 t	85,00

TABLEAU XXXI. — Bilans mensuels d'une table de flottation à Puy-les-Vignes.

Ainsi, deux tables de flottation sont nécessaires pour traiter 450 kg/heure d'une alimentation contenant 25 % de particules inférieures à 0,25 mm et titrant environ 60 % de sulfures.

b) **Etain : Mine d'Abbaretz (France).**

Le pourcentage de sulfures et arséniosulfures dans l'alimentation de la table peut facilement atteindre 80 %. De plus, environ 20 % de l'alimentation sont inférieurs à 0,25 mm. On ne prévoit pas de coupures granulométriques. Deux tables travaillent en série, l'une au dégrossissage, l'autre au finissage et peuvent traiter 6 tonnes par 24 heures en deux postes, soit environ 370 kg/heure.

B. — DÉBIT SOLIDE D'UNE TABLE DE LABORATOIRE

La table utilisée en laboratoire est d'un type identique à celles de Puy-les-Vignes et d'Abbaretz.

Le concentré d'étain à épurer titre 80 % environ de sulfures. Des essais sont effectués sur une alimentation classée et sur une alimentation non classée.

a) **Alimentation non classée.**

La fraction inférieure à 0,25 mm représente environ 20 % de l'alimentation. Le débit maximum de la table compatible avec une teneur du concentré d'étain en arsenic inférieure à 1 %, est de 13,5 kg/heure, ce qui représente un débit de 210 kg/heure sur une table industrielle.

b) **Alimentation classée.**

On effectue une coupure granulométrique à 0,4 mm, de sorte que la fraction 2-0,4 mm et la fraction inférieure à 0,4 mm puissent être traitées séparément. Les résultats sont les suivants :

— un débit de 17,1 kg/heure pour la fraction 0,4-2 mm (représentant un débit de 280 kg/heure sur table industrielle) donne des concentrés d'étain à 0,7 % d'As.

— un débit de 9 à 10 kg pour la fraction inférieure à 0,4 mm (soit 150 kg/heure sur table industrielle) donne des concentrés à 0,3 % d'As.

Nous retrouvons ici des chiffres assez proches de ceux de Puy-les-Vignes pour le traitement d'une alimentation classée.

C. — QUANTITÉ D'EAU UTILISÉE DANS LES ESSAIS DE LABORATOIRE

Il ne semble pas que jusqu'à présent les utilisateurs des tables de flottation se soient posés le problème de connaître la quantité d'eau utilisée pour traiter un concentré sulfuré.

Avec la fraction 0,4-2 mm, le débit d'eau minimum est 1 700 litres à la tonne. Bien qu'aucune mesure exacte de débit n'ait été réalisée sur la fraction inférieure à 0,4 mm, il semble que la quantité d'eau nécessaire soit directement proportionnelle au débit solide, en dehors de toute considération de taille des particules.

D. — AIR COMPRIMÉ

Le procédé de flottation sur table de F. B. Michell (1945) comprend une série de tuyaux perpendiculaires aux riffles et percés de trous. Par ces trous, des jets d'air comprimé produisent de petites vagues à la surface du film d'eau et permettent à des particules hydrophobes qui ne flotteraient normalement pas d'être fixées à l'interface eau-air et d'être flottées.

A Puy-les-Vignes, le fait de doubler une rampe d'air comprimé a permis d'augmenter sensiblement les teneurs de concentrés. Les débits ont été multipliés par 1,25 avec les granulométries 0,25-2 mm et 0,4-2 mm.

	Poids %	Teneur en As%	Répartition As	Teneur en Sn%	Répartition Sn
<i>Alimentation</i>	{ 100,0 (100,0)	22,58 (22,58)	100,0 (100,0)	11,36 (11,36)	100,0 (100,0)
<i>Concentré</i>	{ 20,9 (29,6)	0,17 (0,33)	0,1 (1,3)	48,57 (35,25)	89,4 (91,8)
<i>Stérile</i>	{ 79,1 (70,4)	28,5 (31,8)	99,8 (98,7)	1,53 (1,50)	10,6 (8,2)

Les chiffres supérieurs correspondent aux résultats obtenus avec une rampe d'air comprimé à 1,5 kg de pression; les chiffres inférieurs (entre parenthèses et en italique) à ceux obtenus sans rampe d'air comprimé.

TABLEAU XXXII. — Influence de l'emploi d'air comprimé sur la récupération de l'arsenic et de l'étain à partir du concentré d'étain arsénieux d'Abbaretz.

L'influence de l'air comprimé sur la récupération de l'arsenic et de l'étain a été étudiée en laboratoire sur le concentré d'étain arsénieux d'Abbaretz, sans effectuer des coupures granulométriques. Les résultats obtenus (tableau XXXII) mettent deux faits en évidence.

a) L'air comprimé assure une meilleure récupération des sulfures et sulfo-arséniures. Ainsi, le pourcentage poids des stériles passe de 70,4 à 79,1 % si l'on utilise une rampe d'air comprimé. L'accroissement est de 8,7 % en poids. Etant donné que les

sulfures et sulfoarséniures composent 80 % de tout venant, il serait possible d'augmenter l'alimentation de 8,7 % : $9,8 = 11$ %.

Le débit solide est dans le cas présent multiplié environ par 1,11 en utilisant une rampe d'air comprimé couvrant une surface de 5 dm².

b) Les récupérations d'étain baissent de plus de 2 % en utilisant l'air comprimé. Ce phénomène est dû à la turbulence supplémentaire que causent les jets d'air, et cette turbulence est néfaste à la récupération des fines d'étain. De plus, il peut y avoir un léger entraînement d'étain dans la flottation poussée des particules de sulfures et de sulfoarséniures.

E. — RÉGLAGE DE LA TABLE

Les paramètres qui permettent de régler la table sont au nombre de trois. Ce sont : la *pente de la table*, le *nombre de secousses* imposées à la table et l'*amplitude des secousses*. Il est logique de grouper les deux derniers paramètres qui dépendent essentiellement du mécanisme de la table. Celui utilisé pour les essais est un mécanisme type Wilfley.

a) Amplitude et fréquence des secousses.

Ces deux paramètres reçoivent deux niveaux de signification, à savoir respectivement : $A_1 = 8$ et $A_2 = 6$ mm, $N_1 = 280$ et $N_2 = 250$ chocs/minute. La pente est maintenue constante, à une valeur de 3 pour 100. Le concentré d'étain à purifier titre 14,4 % Sn.

Essai	Teneur Sn % concentré	Teneur As % concentré	Récupération Sn	Débit alimentation (en kg/h.)
A ₁ N ₁	38,25	0,575	95,1	12
A ₁ N ₂	39,38	0,625	95,0	8
A ₂ N ₁	33,39	0,880	96,4	5
A ₂ N ₂	35,70	0,710	93,5	1

TABLEAU XXXIII. — Influence de l'amplitude et de la fréquence des secousses de la table de flottation dans le traitement d'un concentré d'étain arsénieux d'Abbaretz.

Les résultats obtenus (tableau XXXIII) montrent que l'on a intérêt à traiter un concentré de cassitérite titrant près de 80 % de sulfures et de sulfoarséniures, et dont 90 % sont compris entre 0,1 et 0,8 mm, avec un nombre de secousses et une amplitude assez grande.

Cette constatation montre qu'une forte teneur en étain des concentrés est conciliable avec un débit solide assez important. Si l'on veut cependant sacrifier le débit à la teneur des concentrés, il semble recommandé de diminuer le nombre des chocs plutôt que l'amplitude des secousses.

Le seul obstacle à l'augmentation du nombre de chocs et de leur amplitude est la turbulence qui en résulte. Elle ne permet pas aux sulfures flottés de rester à l'interface eau-air.

b) *Pente de la table.*

La *pente transversale* de la table modifie considérablement la séparation. Se plaçant dans les conditions de l'essai A₁ N₁, on peut comparer les résultats obtenus en utilisant une pente de 3/100 et de 6/100 (tableau XXXIV).

	PENTE TRANSVERSALE DE 3/100			PENTE TRANSVERSALE DE 6/100		
	Sn%	As%	Répartition Sn%	Sn%	As%	Répartition Sn%
<i>Concentré</i>	38,25	0,575	95,1	37,23	0,435	92,0
<i>Stérile</i>	1,12	-	4,9	1,77	-	8,0

TABLEAU XXXIV. — Influence de la pente transversale de la table de flottation dans le traitement d'un concentré d'étain arsénieux d'Abbaretz.

Une augmentation de pente influe sur la rapidité d'évacuation des sulfures et, en cela, sur la teneur en arsenic des concentrés d'étain.

Une pente transversale importante tend à provoquer le passage des fines de cassitérite dans le concentré de sulfures en leur permettant de ne pas se déposer entre les riffles.

La *pente longitudinale* n'influe que sur le débit lorsque l'on utilise un type donné de mécanisme. Cependant, elle peut avoir une certaine importance sur la séparation avec des types de mécanismes autres que le mécanisme Wilfley.

F. — CONCLUSIONS

Il est délicat de vouloir concilier, pour une table de flottation, le facteur débit et le facteur récupération. Une table de flottation est un appareil qui ne peut absorber de gros tonnages. Aussi le procédé convient-il pour le nettoyage de concentrés gravimétriques représentant toujours un faible tonnage.

1.4. — FACTEURS CHIMIQUES

Les agents chimiques sont mis en contact avec les particules à flotter lors du conditionnement. Les quantités de ces agents sont avant tout fonction de la teneur en sulfures et en sulfoarséniures des concentrés à épurer.

Les réactifs communément employés dans les traitements sur table de flottation sont : le collecteur (xanthate en général), le fuel et l'acide. La littérature ne donne aucune explication valable sur l'utilisation du fuel, et cependant recommande son emploi dans la flottation des sulfures.

A. — CONSOMMATIONS INDUSTRIELLES

a) *Geevor Tin Mines* (Angleterre) (Michell, 1950).

Les quantités de réactifs sont les suivantes :

<i>Ethylxanthate de potassium</i>	160 g/tonne traitée : 300 g/tonne sulfure.
<i>Créosote</i>	600 cc/tonne traitée : 1 100 cc/tonne sulfure, soit 880 g environ.
<i>Acide sulfurique</i>	600 cc/tonne traitée : 1 100 cc/tonne sulfure.
<i>Fuel</i>	1 000 cc/tonne traitée : 1 800 cc/tonne sulfure.

Les sulfures constituent 55 % environ du concentré si l'on se base sur les teneurs de soufre de l'alimentation.

b) Puy-les-Vignes (France).

Les quantités de réactifs sont les suivantes :

<i>Butylxanthate de potassium</i> .	900 g/tonne traitée : 950 g/tonne de sulfure.
<i>Acide sulfurique</i>	1 200 cc/tonne traitée : 1 275 cc/tonne sulfure.
<i>Fuel</i>	6 000 cc/tonne traitée : 6 400 cc/tonne sulfure.

Les sulfures constituent 94 % du concentré à traiter.

c) Panasqueira (Portugal) (Allan, 1952).

Les quantités de réactifs sont les suivantes :

<i>Xanthate (American Cy 301)</i>	535 g/tonne traitée : 900 g/tonne sulfure.
<i>Acide sulfurique</i>	2 063 g/tonne traitée : 3 440 g/tonne sulfure.
<i>Fuel</i>	2 218 g/tonne traitée : 3 696 g/tonne sulfure.

Les sulfures constituent 60 % en poids du concentré.

d) Abbaretz (France).

Les quantités de sulfures et sulfoarséniures varient de 20 à 90 % environ. Les consommations sont des consommations moyennes :

<i>Butylxanthate de potassium</i> .	540 g/tonne traitée = 980 g/tonne sulfure.
<i>Acide sulfurique</i>	2 800 g/tonne traitée = 3 100 g/tonne sulfure.
<i>Fuel</i>	5 760 g/tonne traitée = 6 400 g/tonne sulfure.

Il ressort de ces quelques chiffres qu'on utilise généralement de 900 à 1 200 g de collecteur à la tonne de sulfures et de 1 100 à 1 600 cc de SO_4H_2 à la tonne de sulfures. Les consommations de fuel sont beaucoup moins concordantes.

B. — ESSAIS DE LABORATOIRE

a) Essais de collecteur.

Deux collecteurs sont testés qualitativement; les quantités utilisées sont les suivantes :

<i>Butylxanthate de potassium</i>	400-500 g/tonne traitée = 500-625 g/tonne sulfure.
<i>Amylaxanthate de potassium</i>	300-400 g/tonne traitée = 375-500 g/tonne sulfure.

Un mélange en proportions égales de xanthate et de créosote donne des angles de contact de 82° avec le mispickel. Une bonne flottation des sulfures et des sulfoarséniures nécessitent les quantités suivantes de collecteurs :

<i>Ethylxanthate de potassium</i> ..	300 g/tonne traitée = 375 g/tonne de sulfure.
<i>Créosote de goudron de houille</i>	300 g/tonne traitée = 375 g/tonne de sulfure.

b) Interprétation de l'action des agents chimiques.

Les trois variables chimiques : fuel, acide et collecteur, sont analysées suivant la méthode factorielle et reçoivent deux niveaux de signification (tableau XXXV).

Quantité d'acide	Quantité de fuel	Quantité de collecteur
$A_0 = 500$ g/tonne	$F_0 = 750$ g/tonne	$C_0 = 300$ g/tonne
$A_1 = 1000$ g/tonne	$F_1 = 1500$ g/tonne	$C_1 = 600$ g/tonne

TABLEAU XXXV.

Essais	Teneur As % du concentré	Carrés des teneurs
$A_0 F_1 C_0$	12,7	161,29
$A_0 F_0 C_0$	6,9	47,61
$A_1 F_1 C_0$	6,2	38,44
$A_1 F_0 C_0$	0,9	0,81
$A_0 F_1 C_1$	15,0	225,00
$A_0 F_0 C_1$	8,9	79,21
$A_1 F_1 C_1$	8,1	65,61
$A_1 F_0 C_1$	1,6	2,56
Totaux :	60,3	620,53

TABLEAU XXXVI. — Plan factoriel de travail appliqué aux teneurs en arsenic d'un concentré d'étain arsénieux d'Abbaretz.

Ces variables sont testées par rapport aux teneurs en arsenic du concentré (tableau XXXVI), ce qui revient d'ailleurs à les tester par rapport à la flottabilité du mispickel.

On déduit de ce tableau :

$$\frac{(\sum X)^2}{8} = \frac{3636,09}{8} = 454,51 \text{ (facteur correctif)}$$

$$\sum X^2 = 620,53 \text{ (somme des carrés)}$$

La somme des carrés totale est :

$$\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{8} = 166,02$$

Le calcul de la variance des effets A, F, C, et des interactions AF, CA, FC, donne les résultats consignés dans le tableau XXXVII.

TYPE DE L'EFFET	SOURCE DE VARIANCE	DEGRE DE LIBERTE	SOMME DES CARRÉS
Effet dû à 1 facteur	A	1	89,22
	F	1	70,21
	C	1	5,95
Interaction du 1er ordre	AF	1 × 1	0,00
	CA	1 × 1	0,28
	CF	1 × 1	0,26
Résidu	Erreur expérimentale	1	0,21
	Totaux :	7	166,02

TABLEAU XXXVII. — Tableau des variances.

La table de Snedecor montre qu'une variance doit, pour être significative dans 95 % des cas, être supérieure à $0,21 \times 161 = 33,81$. Les effets A et les effets F sont donc significatifs dans 95 % des cas.

Il est cependant intéressant de voir si les moyennes des essais C_0 et C_1 sont significativement différentes. Vis-à-vis de A_0 et de A_1 , de F_0 et de F_1 , ces moyennes sont données dans le tableau XXXVIII.

(A_0)	C_0	C_1	Moyennes	(A_1)	C_0	C_1	Moyennes
F_0	6,9	8,9	15,8	F_0	0,9	1,6	2,5
F_1	12,7	15,0	27,7	F_1	6,2	8,1	14,3
Moyennes	19,6	23,9	43,5	Moyennes	7,1	9,7	16,8
(F_0)	C_0	C_1	Moyennes	(F_1)	C_0	C_1	Moyennes
A_0	6,9	8,9	7,9	A_0	12,7	15,0	13,85
A_1	0,9	1,6	1,25	A_1	6,2	8,1	7,15
Moyennes	3,9	5,25	9,15	Moyennes	9,45	11,55	21,00

TABLEAU XXXVIII. — Comparaison des moyennes.

La différence des moyennes relatives à A_0 est significative dans 90 % des cas, celle des moyennes relatives à A_1 dans 80 % des cas. La différence des moyennes relatives à F_0 et F_1 est significative dans 80 % des cas.

En effet, le test de Student Fischer donne comme intervalle : $\pm 2,89$ avec 10 % de chance d'erreurs et $\pm 1,41$ avec 20 % de chance d'erreurs.

Il est permis de tirer les conclusions suivantes de cette étude :

Le FUEL tend à inhiber la flottation du mispickel et il est pourtant employé à raison de 1 500 cc/tonne dans l'industrie. Il est intéressant de noter que le résultat est d'autant plus mauvais que la disproportion entre fuel et collecteur est grande. Les essais sur table de laboratoire montrent d'autre part des consommations légèrement inférieures aux consommations industrielles, alors que ce devrait être le contraire. En conséquence le fuel est certainement responsable de la consommation relativement élevée en collecteur lors du traitement industriel des concentrés de wolfram et d'étain. L'interaction CF significative dans 80 % des cas semble plaider en faveur de cette idée.

L'ACIDE a pour effet d'opérer la flottation du mispickel et de la pyrite à un pH favorable et de nettoyer les surfaces.

L'INTERACTION AC, peu significative, ne permet pas d'avoir la certitude d'une action de l'acide sur le collecteur. Il est cependant possible de supposer qu'il y ait formation d'acide xanthique, collecteur puissant des sulfures, par action de l'acide sur le xanthate.

1.5. — CONCLUSIONS

Les essais et la littérature permettent de dégager trois facteurs essentiels et originaux de l'épuration par flottation pelliculaire, des concentrés gravimétriques de wolfram et d'étain.

a) **Granulométrie.**

Il existe une étroite corrélation entre la densité, la forme des particules non flottées et les coupures granulométriques qu'il est souhaitable de faire. Des règles pratiques sont à retenir.

— Il est possible de séparer par flottation pelliculaire des particules de pyrite et de mispickel de 2 à 2,5 mm.

— Il est possible de traiter sur table des concentrés de wolfram dont la taille est supérieure à 0,1 mm, des concentrés d'étain dont la taille est supérieure à 0,080 mm.

— Il est souhaitable d'opérer sur les concentrés de wolfram des coupures granulométriques de raison 2 ou 3; sur les concentrés d'étain, les coupures peuvent être beaucoup plus larges, de l'ordre de 6 par exemple.

b) **Débit.**

Les débits sont faibles. L'emploi d'air comprimé ne saurait assurer des débits compétitifs avec les débits traités en flottation par écume. Cependant, le faible tonnage à traiter, et les tailles grossières des particules d'un concentré gravimétrique font de la flottation pelliculaire sur table un traitement idéal pour épurer des concentrés sulfurés et arsénieux d'étain et de wolfram.

c) **Emploi du fuel.**

Les essais effectués sur le concentré d'étain arsénieux montrent que le fuel est plutôt un poison qu'un adjuvant de la flottation de la pyrite et du mispickel. L'expérience suivante montre que ces éléments flottent très bien sans fuel.

Les facteurs mécaniques sont fixés aux valeurs suivantes :

Pente transversale	3/100
Nombre de chocs	280/minute
Elongation	8 mm
Vitesse de rotation du conditionneur .	15 m/minute de vitesse linéaire périphérique

Les consommations de réactifs sont les suivantes :

Acide sulfurique	500 cc/tonne traitée, soit 625 cc/tonne de sulfure; le pH résultant est 5,2
Collecteur	Butylxanthate de potassium, 200 g/tonne traitée, soit 250 g/tonne de sulfure; Créosote de goudron de houille, 300 g/tonne traitée, soit 375 g/tonne de sulfure.

Le résultat de la séparation est donné dans le tableau XXXIX.

	As%	Sn%	Fe%	Répartition As	Répartition Sn
<i>Alimentation</i>	22,9	19,1	-	100,0	100,0
<i>Concentré</i>	0,125	33,30	14,64	0,2	89,4
<i>Stérile</i>	32,8	2,6	36,17	99,8	10,6

TABLEAU XXXIX. — Séparation obtenue sans utiliser le fuel.

Ici encore, il est du plus haut intérêt de noter les faibles consommations de réactifs par rapport aux consommations de l'industrie.

2. — CONCENTRATION PAR FLOTTATION PELLICULAIRE D'UN MINERAI DE PLOMB-ZINC

Un tout venant de mine métallique a fait l'objet d'essais d'enrichissement par flottation pelliculaire. Un minerai à faible teneur en sulfures a été choisi et seule une flottation globale a fait l'objet de recherches. Le minerai utilisé est celui de la mine de Pierrefitte (Hautes-Pyrénées).

2.1. — LA MINÉRALISATION

La minéralisation de Pierrefitte est solidaire d'une roche particulière appelée « pierre à filon ». C'est une roche verte, siliceuse, assez tendre, qui est constituée par un feutrage de très fines amphiboles, évoluant parfois en amiante fibroradiée. Cette gangue comprend encore des carbonates, se présentant en bandes, et des grains de quartz cimentés par des oxydes de fer.

Granulométrie	Poids Galène %	Poids Blende %
> 160 microns	0,4	0,9
100-160 μ	3,8	4,9
80-100 μ	4,2	4,8
50- 80 μ	11,3	13,6
42- 50 μ	5,6	5,1
< 42 microns	74,7	70,7

TABLEAU XL.

La minéralisation elle-même est constituée par de la galène, de la blende et de la pyrite, accompagnées de magnétite et accessoirement de pyrrhotite et de chalcoppyrite. Une telle minéralisation offre de sérieuses difficultés de traitement par suite de sa finesse; un broyage poussé jusqu'à 50 microns, montre encore l'existence de mixtes minéralogiques. Une analyse faite sur les concentrés livrés par la mine met ce fait en évidence (tableau XL).

Par ailleurs, l'analyse chimique du minerai donne les résultats suivants :

Teneurs en plomb ..	1,50 %
Teneurs en zinc	4,7 %
Teneurs en fer	24,2 %

2.2. — INTÉRÊT DU PROBLÈME

Il n'existe pas dans l'industrie d'exemple de concentration par flottation sur table d'un tout venant de mine métallique. Cependant, ce cas mérite qu'on l'envisage pour différentes raisons.

— Il est intéressant de connaître l'aptitude de la blende et de la galène à être concentrées par le procédé étudié. Plus encore, il est de première importance de vérifier par l'expérience les résultats de l'étude fondamentale réalisée sur ces deux espèces minérales.

— Un tout venant de mine métallique nécessite généralement un broyage assez fin pour parvenir à une libération suffisante des espèces minérales à récupérer. Le minerai à concentrer répond à de telles exigences puisque les minéralisations de sulfures sont très fines. C'est donc le cas idéal qui permet de connaître la limite du procédé appliqué à un tout venant.

En conséquence, cette étude n'a que la valeur d'un test. Aussi n'est-il pas opéré une flottation différentielle du plomb et du zinc : en effet, cette flottation différentielle pourrait introduire des variables supplémentaires qui masqueraient certainement les phénomènes dont l'étude est le but de ce travail.

Avant de réaliser des essais de concentration, il est nécessaire de libérer la galène et la blende de leur gangue. Un broyage à 0,3 mm a donné l'analyse granulométrique qui figure dans le tableau XLI.

Tamis	Poids %	% Cumulés	Pb %	Zn %
+ 0,30 mm	4,28	4,28	0,90	1,66
+ 0,20 mm	9,25	13,53	1,10	3,13
+ 0,15 mm	9,35	22,88	1,40	4,06
+ 0,10 mm	13,14	36,02	1,40	4,14
+ 0,08 mm	7,55	43,57	1,52	3,32
+ 0,05 mm	12,15	55,72	1,66	2,58
- 0,05 mm	44,28	100,00	1,66	6,42
	<u>100,00</u>		<u>1,51</u>	<u>4,67</u>

TABLEAU XLI. — Granulométrie et teneurs des diverses fractions granulométriques du tout venant de la mine de Pierrefitte broyé à 0,3 millimètres.

Les méthodes d'investigation sont identiques, pour cet exemple, aux méthodes employées pour l'épuration d'un concentré gravimétrique. En conséquence, on analyse successivement les facteurs suivants :

- Facteur dépendant du minerai;
- Facteurs mécaniques;
- Facteurs chimiques.

2.3. — FACTEUR DÉPENDANT DU MINERAI : LA GRANULOMÉTRIE

Le cas du minerai de Pierrefitte est certainement le cas limite de la flottation sur table. En effet, ce minerai doit être déjà broyé à 0,3 mm pour une libération suffisante de la galène et de la blende. De plus, c'est un tout venant; donc, logiquement, les fines de silicates ont tendance à venir polluer le concentré flotté. Il est donc

pensable *a priori* que l'influence de la granulométrie sur la séparation est grande. Dans ce but, un plan factoriel de travail est établi : les variables testées sont la granulométrie (paramètre physique), le pH et la quantité de xanthate (paramètres chimiques). Dans chaque essai résultant de la combinaison de ces paramètres, la blende et la galène sont flottées simultanément. Chaque produit de la séparation est soumis à l'analyse chimique du plomb et du zinc, afin de connaître les récupérations en plomb et les récupérations en zinc.

Les variables : granulométrie, pH et quantités de xanthates, reçoivent deux seuils de signification.

Le symbole G_1 représente la *fraction granulométrique* 0,3 — 0,1 mm. Elle titre 1,26 % de plomb et 3,56 % de zinc. Le symbole G_2 représente la fraction granulométrique 0,3 — 0,04 mm qui titre 1,40 % de plomb et 4,00 % de zinc.

Le symbole P_1 représente un pH de 7,2 voisin de la neutralité et le symbole P_2 un pH de 4,4.

La *quantité de xanthates* reçoit le symbole X : X_1 représente une quantité d'éthylxanthate égale à 40 g/tonne et X_2 une quantité égale à 80 g/tonne. Les xanthates sont employés en solution aqueuse à 10 % :

A. — RÉCUPÉRATION DE LA BLENDE

Les résultats du plan factoriel sont donnés par le tableau XLII.

Nomenclature des essais	Récupération % Zn	(Récupération Zn) ²
$G_1 P_1 X_1$	97	9409
$G_1 P_2 X_1$	95	9025
$G_2 P_1 X_1$	90	8100
$G_2 P_2 X_1$	76	5776
$G_1 P_1 X_2$	97	9409
$G_1 P_2 X_2$	98	9604
$G_2 P_1 X_2$	90	8100
$G_2 P_2 X_2$	78	6084
Totaux :	721	65507

TABLEAU XLII. — Plan factoriel de travail appliqué à la récupération du zinc (minerai de Pierrefitte).

On déduit de ce tableau :

$$\frac{(\sum X)^2}{8} = 64\,980,1250 \text{ (facteur correctif)}$$

$$\sum X^2 = 65\,507,0000 \text{ (somme des carrés)}$$

La somme des carrés totale est :

$$\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{8} = 526,8750$$

Le calcul de la variance des effets G, P, X, et des interactions GP, XG, PX, donne les résultats du tableau XLIII.

D'après la table de Snédécour toute variance supérieure à : $0,125 \times 161 = 70,18$ est telle que l'effet de la variable correspondante est significatif avec 5 % de chance d'erreurs.

TYPE DE L'EFFET	SOURCE DE VARIANCE	DEGRE DE LIBERTE	SOMME DES CARRES
Effet dû à 1 facteur	G	1	351,125
	P	1	91,125
	X	1	3,125
Interaction du 1er ordre	GX	1 × 1	0,125
	PX	1 × 1	3,125
	GP	1 × 1	78,125
Résidu	Erreur expérimentale	1	0,125
Totaux :		7	526,875

TABLEAU XLIII. — Tableau des variances.

Sont donc significatifs dans 95 % des cas : les effets G et P; l'interaction GP.

La signification du xanthate peut être exprimée en comparant les moyennes dues aux deux quantités de xanthate pour la granulométrie G_1 et les moyennes pour la granulométrie G_2 (tableau XLIV).

	G_1		G_2	
	X_1	X_2	X_1	X_2
P_1	97	97	90	90
P_2	95	98	76	78
Moyennes	96	97,5	83	84

TABLEAU XLIV. — Comparaison des moyennes.

Le test de Student Fischer donne les intervalles suivants :

$$\pm 12,706 \sqrt{2 \times 0,125 : 2} = 4,48 \text{ avec } 5 \% \text{ de chance d'erreurs}$$

$$\pm 6,314 \sqrt{2 \times 0,125 : 2} = 2,22 \text{ avec } 10 \% \text{ de chance d'erreurs}$$

$$\pm 3,078 \sqrt{2 \times 0,125 : 2} = 1,09 \text{ avec } 20 \% \text{ de chance d'erreurs}$$

Donc, aussi bien avec une granulométrie G_1 qu'avec une granulométrie G_2 , les quantités de xanthates donnent des moyennes significativement différentes dans 80 % des cas.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

L'action de la granulométrie est significative dans 95 % des cas. Il est donc certain qu'avec un tout venant de blende, il faut opérer sur une alimentation classée. L'action du pH et du xanthate sera traitée dans le paragraphe « facteurs chimiques » (§ 2.5).

Il est très intéressant de noter l'interaction du pH et de la granulométrie. Un pH acide est d'autant plus catastrophique que la granulométrie est fine. Il est donc pensable qu'il se forme en milieu acide des sels solubles de fer (magnétite, pyrrhotite, pyrite), agents déprimants de la blende, et cela d'autant plus facilement que la matière est divisée.

B. — RÉCUPÉRATION DE LA GALÈNE

Les récupérations pour les divers essais sont données dans le tableau XLV.

Nomenclature des essais	Récupération Pb %	(Récupération Pb) ²
G ₁ P ₁ X ₁	96	9216
G ₁ P ₂ X ₁	95	9025
G ₂ P ₁ X ₁	92	8464
G ₂ P ₂ X ₁	74	5476
G ₁ P ₁ X ₂	95	9025
G ₁ P ₂ X ₂	95	9025
G ₂ P ₁ X ₂	93	8649
G ₂ P ₂ X ₂	80	6400
Totaux :	720	65280

TABLEAU XLV. — Plan factoriel de travail appliqué à la récupération du plomb (minerai de Pierrefitte).

On déduit de ce tableau :

$$\frac{(\Sigma X)^2}{8} = \frac{518\,400}{8} = 64\,800 \text{ (facteur correctif)} \quad \Sigma X^2 = 65\,280 \text{ (somme des carrés)}$$

La somme des carrés totale est :

$$\Sigma X^2 - \frac{(\Sigma X)^2}{8} = 65\,280 - 64\,800 = 480$$

Le calcul de la variance des effets G, P, X, et des interactions GP, PX, GX, donne les résultats du tableau XLVI.

TYPE DE L'EFFET	SOURCE DE VARIANCE	DEGRE DE LIBERTE	SOMME DES CARRÉS
Effet dû à 1 facteur	G	1	220,5
	P	1	128,0
	X	1	4,5
Interaction du 1er ordre	GX	1 × 1	8,0
	PX	1 × 1	4,5
	GP	1 × 1	112,5
Résidu	Erreur expérimentale	1	2,0
	Totaux :	7	480,0

TABLEAU XLVI. — Tableau des variances.

D'après la table de Snédécour, toute variance supérieure à $2 \times 161 = 322$, est telle que l'effet de la variable correspondante est significatif avec 5 % de chance des cas. Il n'y a pas ici de variance supérieure à 322. Il est cependant possible de tester les moyennes suivant le test de Student Fisher.

L'intervalle donné par la table de Student Fisher est :

$$\pm 12,706 \sqrt{2 \times 2 : 4} = 12,706 \text{ dans } 95 \% \text{ des cas}$$

$$\pm 6,314 \sqrt{2 \times 2 : 4} = 6,314 \text{ dans } 90 \% \text{ des cas}$$

$$\pm 3,078 \sqrt{2 \times 2 : 4} = 3,078 \text{ dans } 80 \% \text{ des cas}$$

D'autre part, les moyennes sont données dans le tableau XLVII.

Moyenne G_1 95,25	Moyenne P_1 94	Moyenne X_1 89,25
Moyenne G_2 84,25	Moyenne P_2 86	Moyenne X_2 90,75
Différence des moyennes : 11,00	8	1,50

TABLEAU XLVII. — Comparaison des moyennes.

De la comparaison des moyennes et des intervalles, nous concluons que les différences des moyennes sont significatives avec 10 % de chance d'erreurs dans le cas de la granulométrie et du pH, mais qu'elles ne sont même pas significatives avec 20 % de chance d'erreurs dans le cas de xanthates.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

L'interprétation des résultats est la même que pour la blende. Cependant, dans le cas de la galène, l'influence de la granulométrie et du pH est significative avec un pourcentage de chance d'erreurs assez élevé.

La variable xanthate qui avait une signification de 80 % dans le cas de la blende a une signification bien moindre pour le plomb.

C. — CONCLUSIONS

Le plan factoriel montre :

— que la granulométrie est un paramètre plus important pour la blende que pour la galène. Ce résultat est interprétable : a) par la différence de densité des deux sulfures : la blende peut être mise plus facilement en suspension que la galène et, en cela même, entraînée plus facilement vers les stériles non flottés; b) par la différence de flottabilité entre la blende et la galène. Ainsi la blende nécessite un réglage mécanique de la table plus poussé que la galène.

— que le pH et la quantité des xanthates a une importance plus grande pour la blende que pour la galène (Cf. le paragraphe 2.5 sur les facteurs chimiques).

L'importance de la granulométrie est vérifiable par les résultats des essais sur des alimentations classées et non classées, comme le montre le tableau XLVIII.

2.4. — FACTEURS MÉCANIQUES

Deux sortes de facteurs mécaniques semblent prévaloir dans la flottation pelliculaire de la galène et de la blende. Ces facteurs sont le réglage de la table et le débit de l'alimentation.

ALIMENTATION NON CLASSEE			ALIMENTATION CLASSEE	
Granulométrie : 0,3 - 0,04 mm			0,3 - 0,1 mm	0,1 - 0,04 mm
Alimentation	Teneur Pb%	1,50	1,25	1,60
	Teneur Zn%	4,67	3,50	5,02
Concentré	Teneur Pb%	3,30	5,71	2,57
	Teneur Zn%	9,91	16,52	7,95
Stérile	Teneur Pb%	0,01	0,08	0,47
	Teneur Zn%	2,15	0,10	1,68
Récupération Pb%		72,25	95	86,5
Récupération Zn%		69	98	84,5

TABLEAU XLVIII. — Comparaison des résultats obtenus avec une alimentation non classée ou classée (minerai de Pierrefitte).

L'ajustement des facteurs de réglage de la table est assez délicat, par suite de la finesse du matériau traité.

Les débits solides poussés au maximum permettent de connaître la capacité d'une table de flottation dans le cas du traitement d'un tout venant.

A. — RÉGLAGE DE LA TABLE

Le problème consiste à régler la table afin de traiter simultanément la blende et la galène. On rapporte seulement ici les divers réglages effectués pour traiter la fraction 0,3 — 0,1 mm.

Le tableau XLIX donne une idée de la qualité des stériles dans différents cas.

Nombre de Secousses	Amplitude	Stérile Pb%	Stérile Zn%	Débit
345	9 mm	0,44	2,21	15 kg/h
	6 mm	0,38	1,21	12 kg/h
300	9 mm	0,23	0,91	11 kg/h
	6 mm	0,10	0,14	9 kg/h

TABLEAU XLIX. — Influence des différents réglages sur la qualité des stériles et sur les débits (minerai de Pierrefitte).

Il en ressort que la blende est très sensible à l'agitation causée par le nombre et l'amplitude de secousses. On est donc obligé de composer avec la qualité des stériles lorsqu'on veut augmenter les débits.

B. — DÉBIT SOLIDE

Les débits solides maximum sont étudiés dans le cas d'une alimentation non classée et d'une alimentation classée.

a) **Alimentation non classée.**

L'alimentation non classée, représentant la fraction 0,3 - 0,04 mm, contient 14,5 % de sulfures environ, soit 1,75 % de galène et 12,75 % de blende.

Avec un débit de 7 kg/h, représentant donc un débit de 110 kg/h pour une table industrielle, on ne réussit qu'à obtenir des stériles à 0,6 % de Pb et à 2,15 % de Zn. De plus, le rapport de concentration est très faible.

b) **Alimentation classée.**

— *Fraction 0,3-0,1 mm.*

Cette fraction contient approximativement 11,17 % de sulfures, soit environ 1,44 % de galène et 9,73 % de blende.

Avec un débit de 8,5 kg/h, soit 135 kg/h sur table industrielle, on obtient des stériles appauvris au maximum en plomb et en zinc, titrant 0,10 % de plomb et 0,10 % de zinc.

— *Fraction 0,1-0,04 mm.*

Cette fraction est plus riche en sulfures que la fraction 0,3-0,1 mm. Elle contient 15,40 % de sulfures, soit 1,90 % de galène et 13,50 % de blende.

Avec un débit de 6,5 kg/h, soit 105 kg/h sur table industrielle, on obtient des stériles à 0,50 % Pb et 1,70 % Zn. Le rapport de concentration est très faible.

c) **Essai de débit maximum.**

Différents débits solides permettent de définir le débit maximum acceptable avec une teneur réduite en plomb et en zinc des stériles. La fraction traitée dans ces essais est de 0,3-0,1 mm. Les résultats sont donnés dans le tableau L.

Débit (table de laboratoire)	Débit (table industrielle)	Concentré		Stérile	
		Pb%	Zn%	Pb%	Zn%
7,0 kg/h	112 kg/h	8,94	16,60	0,07	0,10
8,5 kg/h	136 kg/h	5,70	16,52	0,10	0,10
9,0 kg/h	144 kg/h	5,70	15,30	0,10	0,14
11,0 kg/h	176 kg/h	5,53	11,10	0,23	0,91
12,0 kg/h	192 kg/h	5,49	10,35	0,38	1,21
15,0 kg/h	240 kg/h	5,30	9,02	0,44	2,21
18,0 kg/h	288 kg/h	5,25	8,70	0,72	2,82
25,0 kg/h	400 kg/h	4,87	7,43	0,76	2,94
30,0 kg/h	480 kg/h	2,55	6,30	0,91	3,18

TABLEAU L. — Influence des débits sur la qualité de la séparation (minerai de Pierrefitte).

Ce tableau montre qu'une concentration d'un tout venant à 11,2 % de sulfures est impensable en utilisant le procédé de flottation pelliculaire sur table. Cela pour deux raisons :

— la taille minima compatible avec des stériles pauvres est 0,1 mm comme le montre l'étude des granulométries.

— le débit des tables de flottation est trop faible.

2.5. — FACTEURS CHIMIQUES

Les facteurs chimiques (pH et quantités de xanthates) sont inclus dans un plan factoriel avec le facteur granulométrique (cf. ci-dessus, § 2.3).

Les résultats sont plus ou moins significatifs pour la blende ou la galène.

a) *Blende*. — Une diminution de pH de 7,2 à 4,4 est significative dans 95 % des cas : la récupération du zinc diminue. Le phénomène peut être interprété comme une dépression de la blende par des sels solubles de fer produits par acidification d'une pulpe contenant magnétite et pyrrhotite en grande quantité. Une augmentation des quantités de xanthates augmente les récupérations dans 80 % des cas.

b) *Galène*. — La diminution de pH provoque une baisse de rendement dans 90 % des cas. Une augmentation de quantités de xanthates n'a qu'une faible signification.

En comparant les résultats pour la blende ou la galène, on retrouve le fait fréquemment vérifié dans la technique de la flottation : la galène présente une flottabilité plus grande que la blende. Par suite, la galène est moins sensible que la blende à des conditions défavorables de flottation.

Afin de compléter les résultats précédents, une étude distincte du pH et des collecteurs à longueur de chaîne hydrocarbonnée croissante permet de faire le point sur les conditions optima de flottation. Une vérification sur l'action du fuel démontre la nocivité de ce réactif sur la flottation des sulfures.

A. — ACTION DU pH SUR LES RENDEMENTS MÉTAL DU PLOMB ET DU ZINC

Avec une quantité d'éthylxanthate de 40 grammes à la tonne, des essais sont effectués à différents pH. Les résultats sont donnés dans le tableau LI.

	pH = 2,4	4,0	5,4	7,2	9,0	11,0
Récupération Pb%	40	72	95	95	96	75
Récupération Zn%	36	70	97	98	92	69

TABLEAU LI. — Influence du pH sur les récupérations du plomb et du zinc (minerai de Pierrefitte).

Ce tableau montre que les récupérations métal de la galène et de la blende peuvent s'accommoder d'assez grands écarts de pH sans subir de très fortes variations.

B. — ETUDE DES COLLECTEURS

Cette étude a pour but de vérifier les conclusions de l'analyse factorielle sur l'influence des quantités d'éthylxanthate d'une part. Les essais avec des xanthates à longue chaîne ont pour but de vérifier les résultats des études d'angles de contact, d'autre part.

En conséquence, on opère à $\text{pH} = 7,2$ avec des quantités de 30 g/tonne, 60 g/tonne et 120 g/tonne d'éthylxanthate, amylxanthate, butylxanthate et hexylxanthate de potassium. La table est réglée de la façon suivante :

- Nombre de secousses : 300 par minute; quantité d'eau globale : 1 hl/h.
- Amplitude des secousses : 6 mm; débit solide : 9 kg/h.
- Pente : 2/100.

Les récupérations métal sont données par le tableau LII.

	Ethylxanthate de potassium $\text{C}_2 \text{H}_5 -\text{O-CS-SK}$	Butylxanthate de potassium $\text{C}_4 \text{H}_9 -\text{O-CS-SK}$	Amylxanthate de potassium $\text{C}_5 \text{H}_{11} -\text{O-CS-SK}$	Hexylxanthate de potassium $\text{C}_6 \text{H}_{13} -\text{O-CS-SK}$
30 g/t	92%-94%	91%-89%	85%-91%	96%-95%
60 g/t	95%-97%	92%-92%	87%-97%	95%-97%
120 g/t	93%-96%	91%-93%	89%-97%	96%-98%

Le premier nombre est relatif à la récupération du plomb, le second à celle du zinc.

TABLEAU LII. — Influence de la quantité et de la nature des collecteurs sur les récupérations du plomb et du zinc (minerai de Pierrefitte).

Les résultats montrent que, pratiquement, les quantités de xanthates n'influent guère sur les rendements, ce qui vérifie les résultats du plan factoriel, et que les résultats dus à l'hexylxanthate sont supérieurs aux résultats dus aux autres collecteurs, ce que montrait nettement l'étude d'angle de contact. Par contre, le butylxanthate semble avoir une action moindre que les autres collecteurs sur la blende d'après les essais sur table. Or, il donne des résultats semblables à ceux des autres xanthates dans l'étude des angles de contact. Une remarque identique peut être faite avec l'amylxanthate en tant que collecteur de la galène.

C. — ESSAIS EFFECTUÉS AVEC DU FUEL

Deux essais comparatifs sont effectués pour vérifier la nocivité du fuel sur la flottation des sulfures. Les conditions mécaniques sont identiques à celles de l'étude précédente.

Les résultats du tableau LIII montrent que le fuel est bien un inhibiteur de la flottation pelliculaire des sulfures.

	FUEL (1,5 l/tonne)			PAS DE FUEL		
	Poids %	Pb %	Zn %	Poids %	Pb %	Zn %
Tout venant	100,0	1,22	3,50	100,0	1,25	3,40
Concentré	56,7	1,81	5,64	13,3	8,94	25,56
Stérile	43,3	0,44	0,70	86,7	0,07	0,14

TABLEAU LIII. — Influence du fuel sur la flottation de la galène et de la blende (minerai de Pierrefitte).

De plus, sur des concentrés obtenus par flottation en cellules (tableau XL), des essais ont conduit à mesurer l'état de floculation de la pulpe en utilisant séparément de l'amylxanthate et des mélanges amylxanthate et fuel.

Les concentrés sont préalablement nettoyés à plusieurs reprises par des lavages à l'éther. Dans une ampoule à décanter, est placé un échantillon de 100 grammes avec 300 cc d'eau distillée. Le pH est ensuite fixé à 8 et l'on ajoute le mélange xanthate fuel ou xanthate seul. Après agitation et au bout d'un temps de décantation de 30 secondes, on aspire 100 cc du mélange avec une pipette en opérant en surface. La quantité de galène ou de zinc en suspension qui a été ainsi recueillie est pesée, puis on calcule la récupération correspondante.

Les résultats sont donnés par le tableau LIV. Il montre qu'un mélange xanthate-fuel utilisé sur des sulfures provoque une dispersion (cf. aussi fig. 15).

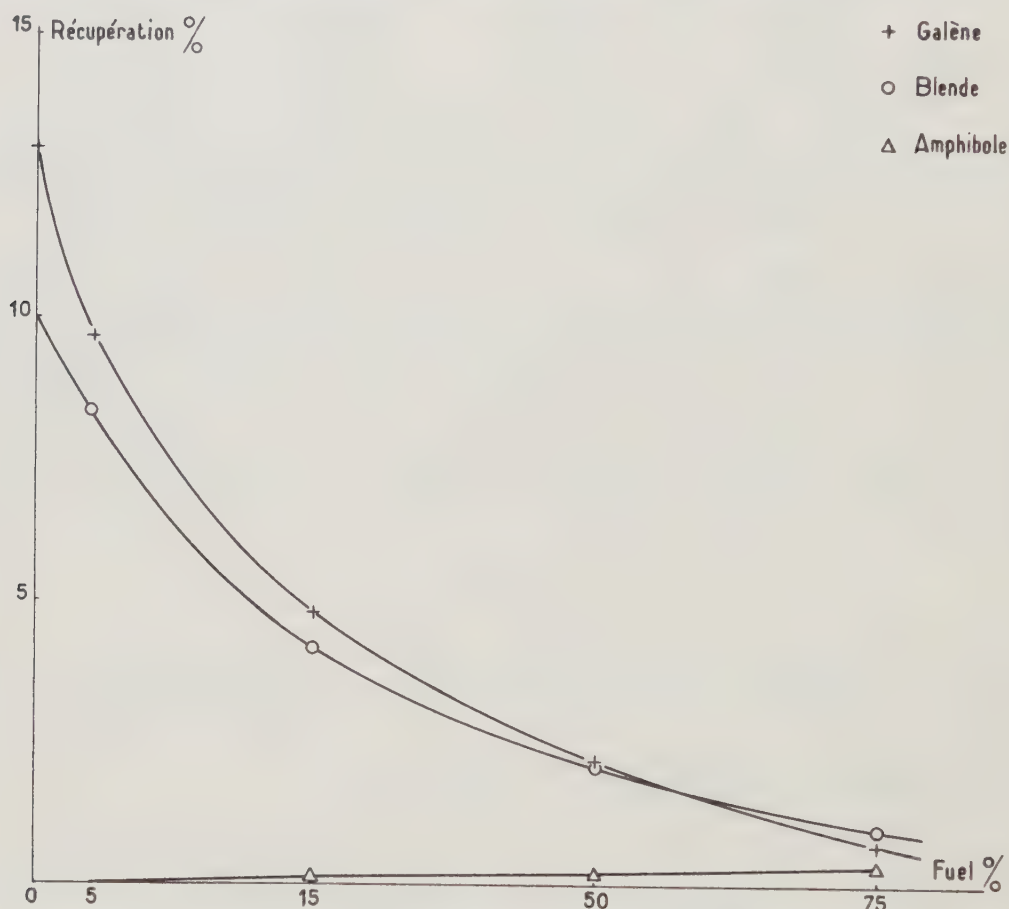


FIG. 15. — Influence du pourcentage en fuel dans le mélange fuel-collecteur sur la floculation de la galène, de la blende et des amphiboles du minerai de Pierrefitte.

Par contre, des essais effectués avec des mélanges identiques sur les amphiboles de la gangue montrent que la récupération, bien que restant très basse, est sensiblement augmentée par des quantités croissantes de fuel (fig. 15 et tableau LIV).

RECUPERATION :	Galène	Blende	Amphiboles
Xanthate seul	13%	10%	0,0%
95% xanthate + 5% fuel	9,8%	8,4%	0,0%
75% xanthate + 25% fuel	4,8%	4,2%	0,1%
50% xanthate + 50% fuel	2,2%	2,1%	0,1%
25% xanthate + 75% fuel	0,8%	0,1%	0,3%

TABLEAU LIV. — Influence de la teneur en fuel du mélange xanthate-fuel sur la récupération de la galène, de la blende et des amphiboles (minerai de Pierrefitte).

2.6. — CONCLUSIONS

L'exemple qui vient d'être étudié précise, d'une part, les conditions nécessaires à la flottation pelliculaire des sulfures et condamne, d'autre part, son application à la concentration d'un tout venant de mine métallique.

A. — SÉLECTIVITÉ DE LA SÉPARATION

En employant le collecteur sans fuel, il est possible d'obtenir des stériles excellents avec une granulométrie appropriée : avec la fraction 0,3-0,1 mm, les stériles titrent 0,07 % de plomb et 0,14 % de zinc, chiffres atteints difficilement en flottation classique.

La haute sélectivité de la table de flottation est explicable par la comparaison suivante : I. W. Wark et K.L. Sutherland (1955) rapportent des mesures de tailles et des comptages de bulle dans une cellule Denver Sub A. Il résulte de ces mesures qu'en 10 microsecondes, 0,15 m² d'interface eau-air sont offerts à 1 m³ de pulpe. Dans le même temps, une table offre à une dizaine de litre de pulpe près de 5 m² d'interface eau-air.

B. — CONCENTRATION D'UN TOUT VENANT PAR FLOTTATION PELLICULAIRE SUR TABLE

Ce traitement s'avère impossible pour deux raisons :

a) *La granulométrie.* — Il faut généralement broyer assez fin un tout venant pour obtenir un degré de libération suffisant des espèces minérales à concentrer. Or, d'après les résultats des essais, il semble que l'on puisse difficilement flotter sur table des particules de galène et de blende inférieures à 0,1 mm. Bien que la fraction supérieure à 0,1 mm soit traitée avec succès, la fraction inférieure à 0,1 mm représente 64 % en poids.

b) *Le débit.* — Même pour une fraction 0,3-0,1 mm, les débits compatibles avec des stériles pauvres constituent une raison suffisante pour que le procédé soit inutilisable industriellement dans le traitement d'un tout venant de mine métallique.

3. — CONCENTRATION PAR FLOTTATION PELLICULAIRE D'UN MINÉRAI DE FER

Le minéral de fer qui fait l'objet de cette étude d'enrichissement par flottation pelliculaire est un minéral oolithique du Bassin lorrain. Il provient de la couche grise des Mines de Tressange.

3.1. — GÉNÉRALITÉS SUR LE MINÉRAI

A. — DESCRIPTION MINÉRALOGIQUE

a) *Carbonates.*

Les carbonates sont représentés par la calcite, qui constitue 30 % en poids du minéral. Elle contient environ 1 % du fer total. La sidérose est pratiquement inexistante.

b) *Éléments clastiques.*

Le quartz est presque entièrement dépourvu d'oxydes et seulement 0,4 % en poids de fer total est collé génétiquement aux grains. La phase quartz forme seulement 4 % du poids de l'ensemble.

Les oolithes représentent 45 % du poids global et contiennent plus de 70 % du fer total.

La phase « oolithe » est en fait constituée par 3 types d'éléments :

- par des grains riches en fer n'ayant pas de structure oolithique;
- par des oolithes;
- par des débris d'oolithes provenant d'un broyage naturel;

Les oolithes peuvent contenir jusqu'à 1,7 % de CaO et 6 % de quartz.

c) *Argiles.*

Les argiles sont des éléments fragiles, se délitant facilement. Elles donnent une fraction dont la taille est inférieure à 80 microns. Toutefois, elles contiennent 20 % du fer total et représentent 25 % en poids. Cette phase n'est sans doute pas uniquement composée de silicates, car sa teneur en fer est trop forte.

B. — GRANULOMÉTRIE DES PHASES QUARTZEUSE ET OOLITHIQUE

L'analyse granulométrique de la phase quartzeuse d'une part, de la phase oolithique d'autre part, a donné les résultats figurant dans le tableau LV.

Il est à remarquer qu'au-dessous de 0,10 mm les oolithes entières sont très rares et qu'au dessus de 0,3 mm on ne trouve que des oolithes mixtes.

FRACTIONS GRANULOMETRIQUES	QUARTZ		OOLITHES	
	% poids	% cumulés	% poids	% cumulés
> 0,40 mm	4,6	4,6	3,3	3,3
0,30 - 0,40 mm	10,3	14,9	8,7	12,0
0,25 - 0,30 mm	52,5	67,4	30,0	42,0
0,20 - 0,25 mm	20,4	87,8	15,4	57,4
0,15 - 0,20 mm	6,0	93,8	12,9	70,3
0,125 - 0,15 mm	} 2,0	95,8 {	13,1	83,4
0,10 - 0,125 mm			3,4	86,8
< 0,10 mm	4,2	100,0	13,2	100,0

TABLEAU LV. — Analyses granulométriques des phases quartzreuse et oolithique du minerai de fer de la couche grise de Tressange.

C. — ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique du tout venant donne les teneurs suivantes :

Fe total	31,1 %	Quartz	4,0 %
Fe++	2,1 %	CaO	17,6 %
Fe+++	29,0 %	MgO	0,8 %
SiO ₂ totale	8,26 %		

D. — PRÉPARATION DU MINERAI

Une fragmentation modérée à 1,5 mm a pour résultat de donner un produit dont moins de 10 % est inférieur à 0,1 mm et moins de 5 % inférieur à 0,8 mm.

Les fractions granulométriques figurant sur le tableau LVI sont isolées, à partir du produit concassé, la fraction inférieure à 0,1 mm étant soustraite au traitement par flottation pelliculaire.

Granulométrie	Poids %	Fe %	Ca O %	Si O ₂ %
1,0 - 1,5 mm	13,1	20,40	29,7	8,15
0,50 - 1,0 mm	17,1	20,70	28,4	8,60
0,25 - 0,50 mm	34,8	33,74	14,7	8,60
0,10 - 0,25 mm	35,0	37,97	10,7	7,8
Tout venant traité :	100,0	31,24	17,6	8,26

TABLEAU LVI. — Caractéristiques des différentes fractions granulométriques isolées sur le produit de concassage du minerai de fer de la couche grise de Tressange.

E. — BUT DES ESSAIS

On peut réaliser la concentration des éléments de valeurs, en l'occurrence les oolithes, en flottant la gangue. Cette gangue est constituée par la calcite, un peu de

quartz et des argiles. Il faut s'attendre à ce que la présence d'argiles, dont la teneur en fer est importante, limite les rendements métal des opérations. Cependant, la flottation des oxydes de fer présenterait les mêmes inconvénients.

Aussi, la flottation de la gangue a-t-elle été adoptée pour les raisons suivantes :

- la phase à flotter constitue la partie la plus importante du minerai et les tables de flottation sont limitées par le débit du produit non flotté;
- la flottation pelliculaire permet de traiter des dimensions assez grossières, donc supérieures à la taille des oolithes;
- la taille moyenne des grains de quartz et de calcaire compatibles avec une faible destruction des oolithes par broyage est supérieure à la taille des éléments flottables en cellule. On peut s'attendre à obtenir un degré de libération convenable pour des granulométries de l'ordre du millimètre. Le tableau des fractions granulométriques du minerai concassé montre d'ailleurs que la fragmentation a été dans un certain sens sélective, les fractions supérieures à 0,5 mm étant appauvries en fer et les fractions inférieures étant enrichies.

En conséquence, le problème majeur réside dans la flottation de la calcite et, partiellement, dans celle des silicates. Ce problème revêt trois physionomies différentes suivant que l'on considère :

- les granulométries traitables, les granulométries du tout-venant après concassage, dépendant de l'hétérogénéité du minerai;
- le réglage de la table suivant la granulométrie traitée, compte tenu du débit maximum supportable;
- la flottation sélective de la calcite et des silicates.

3.2. — FACTEURS RÉGISSANT LA PRÉPARATION DU MINERAI

Les facteurs qui imposent une limite à l'enrichissement par la flottation pelliculaire sur table sont la densité et le degré de libération. Les granulométries traitables leur sont liées et, en cela même, conditionnent la préparation du minerai.

A. — DENSITÉS

Il est assez difficile de donner une densité exacte aux espèces minérales du fer contenues dans le minerai. La densité des oolithes est de l'ordre de 3,7 à 3,8. Le quartz a une densité de 2,65, la calcite de 2,7.

Il n'existe donc pas ici de grande différence de densité entre les divers éléments.

B. — DEGRÉ DE LIBÉRATION

Il n'existe pas de grains mixtes après un broyage à 0,4 mm. Un broyage à 1,5 mm, et même à 1 mm, donne une forte proportion de mixtes de constitution, mais une grande quantité de calcite est libérée à 1,5 mm; c'est pour cette raison qu'il est avantageux de séparer les fractions granulométriques dont des éléments ont une taille de 1,5 mm. De plus, un concassage à 1,5 mm ne détruit pas les oolithes.

Au-dessus de 1,5 mm, il n'existe pratiquement que des grains mixtes.

C. — GRANULOMÉTRIES TRAITÉES

Il est nécessaire de définir par approximation un classement volumétrique caractérisé par une raison, ainsi que la taille minimum flottable.

a) Raison granulométrique.

Dans une première approximation, la fraction 0,25-1 mm d'un échantillon légèrement enrichi est traitée par flottation sur table au pH = 7,2, avec les quantités suivantes de réactifs : 800 cc/t d'acide oléique, 800 cc/t de fuel domestique. Le résultat de la séparation est donné dans le tableau LVII.

La récupération du fer est de 73,54 %.

De même, les fractions 0,25-0,50 mm et 0,50-1 mm sont traitées séparément. Les résultats sont donnés dans le tableau LVII.

		Poids %	Teneur Fe%	Teneur CaO%	Teneur SiO ₂ %
0,25-1 mm	Concentré	61,4	34,40	9,50	13,80
	Stérile	38,6	19,70	30,45	7,60
	Tout venant reconstitué	100,0	28,72	16,50	11,40
0,25-0,50mm	Concentré	72,85	37,85	7,10	14,45
	Stérile	27,15	22,75	26,95	8,45
	Tout venant reconstitué	100,00	33,74	12,48	13,80
0,50-1 mm	Concentré	68,4	29,70	17,60	11,60
	Stérile	31,6	14,35	36,75	7,00
	Tout venant reconstitué	100,0	24,85	23,61	10,46

TABLEAU LVII. — Récapitulation des résultats de la concentration sur table de flottation pour les fractions comprises entre 0,25 et 1 mm du minerai de Tressange.

Les récupérations métal atteignent 81,72 % pour la fraction 0,25-0,5 mm et 81,75 % pour la fraction 0,5-1 mm.

Si l'on réunit les deux concentrés, le nouveau concentré titre 35,16 % Fe. Ainsi, par un traitement séparé des fractions 0,25-0,5 mm et 0,5-1 mm, on augmente les récupérations de 8,2 % et les teneurs des concentrés se trouvent améliorées.

Cet exemple montre qu'une raison granulométrique de 2 ou voisine de 2 est souhaitable pour le traitement des fractions inférieures à 1,5 mm. Une raison inférieure à 2 représente industriellement trop de difficultés pour que l'on se permette de l'envisager.

b) Taille minimum de l'alimentation.

Pour des raisons qui seront données dans le paragraphe traitant des agents chimiques (§ 3.4), on est conduit à utiliser un acide gras différent de l'acide oléique, de même longueur de chaîne, mais saturé : l'acide stéarique. Les essais sont effectués sur l'ensemble du tout venant concassé à 1,5 mm (cf. tableau LVI).

Les résultats du tableau LVIII ne correspondent qu'aux produits d'un seul passage, car les concentrés primaires des fractions 0,1-0,25 mm et 0,25-0,5 mm subissent des relavages (voir le paragraphe « Facteurs mécaniques », § 3.3, B).

		Poids %	Teneur Fe%	Teneur CaO%	Teneur SiO ₂ %
1 - 1,5 mm	Concentré	28,4	32,10	14,50	12,95
	Stérile	71,4	15,70	35,80	6,95
	Tout venant reconstitué	100,0	20,40	29,60	8,64
0,50-1 mm	Concentré	49,5	29,00	23,10	11,0
	Stérile	50,5	12,60	35,25	7,0
	Tout venant reconstitué	100,0	20,70	28,23	8,97
0,25-0,50 mm	Concentré	83,86	37,75	11,20	8,2
	Stérile	16,14	13,30	32,90	10,6
	Tout venant reconstitué	100,00	33,70	14,70	8,6
0,10-0,25 mm	Concentré	69,87	42,74	7,2	6,4
	Stérile	30,13	26,92	18,8	11,0
	Tout venant reconstitué	100,00	37,97	10,7	7,8

TABLEAU LVIII. — Récapitulation des résultats de la concentration sur table de flottation pour les fractions comprises entre 0,10 et 1,5 mm.

Pour la fraction 1-1,5 mm, la récupération du fer est de 45 % seulement; ceci est dû au faible degré de libération des oolithes.

Elle atteint 69,34 % pour la fraction 0,5-1 mm. Dans un deuxième essai, on a obtenu un concentré à 32,4 %, mais la récupération métal est tombée à 58,1 %.

Pour les fractions 0,25-0,50 mm et 0,10-0,25 mm, la récupération du fer atteint respectivement 94,40 et 79,87 %.

D. — CONCLUSIONS

Les exemples de flottation pelliculaire des sulfures ont montré l'importance du paramètre granulométrique. Aussi, pour le minerai de fer, ce paramètre n'a-t-il pas été testé suivant un plan factoriel d'étude et supposé hautement significatif dès le départ. Ce facteur a d'autant plus d'importance que les densités du minéral de valeur sont faibles et qu'un degré de libération satisfaisant s'obtient pour de faibles dimensions de grains.

Il résulte de l'étude des aptitudes au traitement des diverses granulométries du minerai fer que la raison granulométrique doit être prise voisine de 2 et que la fraction 0,25-0,5 mm se prête très bien au traitement.

Les fractions supérieures s'y prêtent moins bien par suite du degré de libération assez faible des oolithes. Les fractions inférieures se traitent assez mal, car les oolithes dont la densité est relativement faible ont tendance à sauter les riffles et à être évacuées du côté du calcaire flotté, bien que le facteur forme joue en faveur d'une bonne récupération.

3.3. — FACTEURS PHYSIQUES ET FACTEURS MÉCANIQUES

A. — FACTEURS PHYSIQUES

Ces facteurs n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique, leur importance ayant été définie dans les exemples de flottation des sulfures.

Le *pourcentage de solide de la pulpe* est maintenu à 20 % en poids de solide; le mélange eau-solide est réalisé dans le conditionneur.

Le *conditionnement* est effectué dans un appareil horizontal dont la vitesse est maintenue à 12 tours/minute, ce qui représente un temps de conditionnement de 4 minutes.

B. — FACTEURS MÉCANIQUES

Les facteurs mécaniques qui font l'objet d'une étude systématique sont le réglage de la table et les débits solides.

Il est intéressant, afin d'augmenter les teneurs des concentrés et la récupération du métal, de nettoyer les produits de séparation par des relavages.

a) Réglage de la table.

Les facteurs de réglage sont fixés à des valeurs telles que les produits flottés ne contiennent pas d'oolithes libres. Dans ce but, l'amplitude des secousses est maintenue constante à 9 mm. La fréquence des secousses et la pente de la table sont fixées en fonction de la granulométrie traitée, aux valeurs du tableau LIX.

Fraction granulométrique :	1-1,5 mm	0,50-1 mm	0,25-0,50 mm	0,10-0,25 mm
Nombre de secousses/minute	280	290	300	310
Pente	1/50	1/50	1/100	5/1000

TABLEAU LIX. — Réglage de la table en fonction des fractions granulométriques.

b) Débit maximum.

Les débits maximum sont établis pour chaque tranche granulométrique par l'observation à la binoculaire de la qualité des stériles; l'entraînement d'oolithes libres avec les produits flottés constitue le critère qui permet de voir si le débit maximum est dépassé.

Les résultats figurent dans le tableau LX.

Fraction granulométrique :	1-1,5 mm	0,50-1 mm	0,25-0,50 mm	0,10-0,25 mm
Débit maximum de la table de laboratoire	22 kg/h	20 kg/h	15 kg/h	10 kg/h
Débit correspondant d'une table industrielle	350 kg/h	320 kg/h	240 kg/h	160 kg/h

TABLEAU LX. — Débits maximum obtenus en fonction des fractions granulométriques (minerai de fer de la couche grise de Tressange).

c) Relavages des concentrés.

Des relavages sont effectués sur les concentrés primaires des fractions 0,10-0,25 mm et 0,25-0,50 mm.

L'amplitude des secousses est de 9 mm. Afin d'obtenir une épuration maximum du nouveau concentré, les facteurs de réglage sont fixés aux valeurs suivantes :

	0,25-0,50 mm	0,10-0,25 mm
Nombre de secousses/minute	310	320
Pente	2/100	1/100
Débit (en kg/heure)	27	18

Le résultat est, pour les deux fractions, l'obtention d'un concentré définitif et d'un mixte de relavage dont les poids relatifs et les teneurs en fer sont donnés dans le tableau LXI.

Poids %	Teneur Fe%	← 0,25-0,50 mm	0,10-0,25 mm →	Poids %	Teneur Fe %
100,00	37,75	<i>Concentré primaire</i>	<i>Concentré définitif</i>	100,00	42,74
76,95	42,90			41,35	45,35
23,05	24,90			58,65	40,90

TABLEAU LXI. — Résultats du relevage des concentrés primaires des fractions 0,25-0,50 mm et 0,10-0,25 mm du minerai de fer de la couche grise de Tressange.

d) Relavage des stériles.

La teneur des stériles de la fraction 0,10-0,25 mm étant élevée (tableau LVIII), il s'impose de soumettre ces stériles à une deuxième épuration. Les conditions mécaniques sont celles du traitement primaire de la fraction 0,10-0,25 mm. Le débit solide doit être porté à 15 kg/h. Le tableau LXII donne les résultats de cette opération.

	Poids %	Teneur Fe %
<i>Stérile retraité</i>	100,00	26,92
<i>Mixte</i>	72,68	31,40
<i>Stérile définitif</i>	27,32	15,00

TABLEAU LXII. — Résultats du relevage des stériles obtenus pour la fraction 0,10-0,25 mm à partir du minerai de fer de la couche grise de Tressange).

C. — CONCLUSIONS

Deux conclusions s'imposent :

1. — Quelque soit le but que l'on se fixe, soit d'obtenir un stérile définitif, soit d'obtenir un concentré définitif, une diminution dans les dimensions des particules entraîne :

a) un ajustement des paramètres de la table dans le sens d'une augmentation du nombre de secousses, et d'une diminution de la pente;

b) une chute brutale des débits; pour obtenir les résultats qui viennent d'être exposés, les débits sont donc extrêmement limités. Pour traiter en une heure, sur tables industrielles, une tonne de produits de chaque fraction granulométrique, les nombres de tables suivants seraient nécessaires :

- 1,0 -1,5 mm : 3 tables;
- 0,50-1,0 mm : 3 tables;
- 0,25-0,50 mm : 4 tables dégrossisseuses + 2 tables de relavage des concentrés;
- 0,10-0,25 mm : 6 tables dégrossisseuses + 2 tables de relavage

Cette extrapolation n'est valable que dans le cas où l'hypothèse du débit proportionnel à la surface de la table serait vérifiée.

2. — Le débit, lors d'un retraitement d'un produit de la flottation, correspond à une augmentation des débits par rapport aux débits du dégrossissage.

3.4. — FACTEURS CHIMIQUES

Ces facteurs sont les quantités de collecteur, de fuel, le pH du milieu et le temps de mise en contact des réactifs et des particules. Des collecteurs anioniques et des collecteurs cationiques peuvent être utilisés pour flotter la silice et la calcite. Le fuel, qui s'était avéré « inhibiteur » dans la flottation des sulfures, est ici indispensable. Aussi, est-il nécessaire de mettre en valeur le mode d'action de ces divers agents, avant d'exposer les résultats obtenus avec les deux types de collecteurs.

A. — MODE D'ACTION

a) Collecteurs anioniques et cationiques.

Les collecteurs comportent en général plusieurs éléments chargés positivement ou négativement. Leur efficacité est liée aux anions et aux cations.

Les *collecteurs anioniques* sont constitués d'un atome métallique et d'un système d'atomes chargés négativement, l'anion. L'anion lui-même se décompose en un groupe non polaire, les chaînes hydrocarbonées, et en un groupe polaire qui est un groupe salifiant ionique.

Les *collecteurs cationiques* sont constitués par un radical acide, l'anion, et par un système d'atomes, le cation, qui est formé par un atome d'azote combiné avec une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et avec 3 à 1 atomes d'hydrogène.

Le collecteur anionique adhère à la surface minérale par la partie polaire de l'anion, le collecteur cationique par la partie polaire du cation.

Dans les essais sont comparées les actions de collecteurs anioniques (acides gras en C₁₈ saturés et non saturés) et de collecteurs cationiques (monoamines, diamines et sels d'ammonium quaternaires).

b) Fuel.

Le mode d'action du fuel est mal connu. Il passe pour avoir des propriétés collectrices, et n'est pas cependant un collecteur ionisable. Les huiles hydrocarbonées ont tendance à se répandre sur la surface de certains minéraux et à leur conférer une hydrophobie par un mécanisme différent de celui des collecteurs ionisés. Certains auteurs pensent même que le fuel recouvrirait des surfaces déjà collectées.

Le fuel est couramment employé : — dans la flottation des phosphates avec des acides gras, A. M. Gaudin (1957) pense qu'il augmente l'angle contact à la surface du minéral en se substituant au solide à la limite des trois phases en contact; — dans la flottation du fer oxydé avec des acides gras sulfonés ou des huiles sulfonées; — dans la flottation du manganèse avec des acides gras de poisson.

La littérature ne signale pas, par contre, d'emploi du fuel avec les réactifs cationiques. Seuls les acides gras et fuel forment le mélange habituel.

Il est remarquable, de plus, que le fuel soit toujours employé sur des espèces minérales poreuses. A Cuba, une usine de flottation de manganèse consomme 2,5 kg de fuel à la tonne. Les pores du minéral manganésifère sont, selon A. M. Gaudin (1942), recouvertes de collecteur, puis remplies de fuel, de sorte que le minéral est rendu entièrement hydrophobe par toute sa surface. De plus, la pellicule de fuel permet aux particules d'adhérer les unes aux autres.

B. — RÉACTIFS ANIONIQUES

La *première partie des essais* consiste à prendre un collecteur bien connu de la calcite, l'acide oléique, et à rechercher suivant un plan factoriel d'étude les influences des quantités de collecteur et de fuel et celle du temps de conditionnement sur les récupérations de chaux et silice. La *deuxième partie des essais* a pour but de chercher un acide gras collecteur assez puissant de la calcite qui n'ait pas d'influence sur les argiles. Cette série d'essais est précédée d'une étude d'angle de contact.

a) Plan factoriel d'étude.

Les variables « quantités de collecteur », « quantités de fuel » et « temps de conditionnement » reçoivent deux seuils de signification.

Le symbole 0_1 représente une *quantité d'acide oléique* de 400 cc/t, le symbole 0_2 une quantité de 800 cc/t.

Les symboles F_1 et F_2 représentent des *quantités de fuel* égales respectivement à 800 cc et 1 200 cc/t.

Les symboles T_1 et T_2 représentent respectivement des *temps de conditionnement* de 4 et de 2 minutes.

Le *pH* est maintenu à 7,2.

La *fraction granulométrique* 0,5-1 mm correspond à une fraction particulièrement riche en stériles : 28,4 % de CaO et 8,60 % de SiO_2 (tableau LVI).

Les *facteurs de réglage* de la table de flottation sont maintenus aux valeurs suivantes :

Nombre de secousses/minute	300	Débit solide	20 kg/h
Pente	1/50	Débit total de liquide	2 hl/h

Ces variables sont testées suivant les récupérations de CaO et SiO_2 .

RÉCUPÉRATION DE LA CHAUX.

Les résultats du plan factoriel d'étude sont donnés par le tableau LXIII.

Nomenclature des essais	Récupération % CaO	(Récupération CaO) ²
O ₁ F ₁ T ₁	86,53	7487,4409
O ₁ F ₂ T ₁	94,34	8900,0356
O ₂ F ₁ T ₁	91,72	8412,5584
O ₂ F ₂ T ₁	92,80	8611,8400
O ₁ F ₁ T ₂	80,72	6515,7184
O ₁ F ₂ T ₂	89,06	7931,6836
O ₂ F ₁ T ₂	86,54	7489,1716
O ₂ F ₂ T ₂	91,70	8408,8900
Totaux :	723,41	63757,3385

TABLEAU LXIII. — Résultats du plan factoriel d'étude appliqué aux récupérations de la chaux (minerai de fer de la couche grise de Tressange).

On déduit de ce tableau :

$$\frac{(\sum X)^2}{8} = \frac{508.953,8281}{8} = 63619,2285 \text{ (facteur correctif)}$$

$$\sum X^2 = 63757,3385 \text{ (somme des carrés)}$$

La somme des carrés totale est :

$$\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{8} = 138,11$$

Le calcul de la variance des effets O, F, P, et des interactions OF, FP, GP, donne les résultats qui figurent dans le tableau LXIV.

TYPE DE L'EFFET	SOURCE DE VARIANCE	DEGRE DE LIBERTE	SOMME DES CARRÉS
Effet dû à 1 facteur	O	1	18,3340
	T	1	37,7146
	F	1	62,6640
Interaction du 1er ordre	OT	1 × 1	2,8894
	TF	1 × 1	2,6565
	OF	1 × 1	12,2735
Résidu	Erreur expérimentale	1	1,5780
	Totaux :	7	138,1100

TABLEAU LXIV. — Tableau des variances.

Tous les effets sont supérieurs à l'erreur expérimentale, mais il n'y a pas de variance significative avec 5 % de chances d'erreur suivant la table de Snedecor.

Il est possible cependant de voir si les moyens des rendements obtenus avec une quantité de fuel F₁ sont significativement différentes des moyennes des rendements avec une quantité F₂. Il en est de même pour les quantités de collecteurs O₁ et O₂ et pour les temps de conditionnement T₁ et T₂ (tableau LXV).

Moyenne F_1 367,90	Moyenne O_1 365,39	Moyenne T_1 350,65
Moyenne F_2 345,51	Moyenne O_2 348,02	Moyenne T_2 362,76
<i>Différence des moyennes :</i> 22,39	17,37	12,11

TABLEAU LXV. — Comparaison des moyennes.

La table de Student Fischer donne :

$$t = \pm 12,706 \sqrt{2 \times 1,5780 : 4} = 11,0288$$

Donc, les quantités de fuel, de collecteur et les temps de conditionnement donnent des différences de moyenne significatives dans 95 % des cas.

La flottation du calcaire est donc favorisée par l'emploi de quantités assez grandes d'acide oléique : 800 cc/t. Par contre, le fuel doit être additionné par quantités de l'ordre de 800 cc/t. Le temps de conditionnement doit être court, 2 minutes.

RÉCUPÉRATION DE LA SILICE.

Les résultats du plan factoriel sont donnés par le tableau LXVI.

Nomenclature des essais	Récupération % SiO_2	(Récupération SiO_2) ²
$O_1 F_1 T_1$	55,67	3099,1489
$O_1 F_2 T_1$	27,08	733,3264
$O_2 F_1 T_1$	64,62	4175,7444
$O_2 F_2 T_1$	25,17	633,5289
$O_1 F_1 T_2$	52,32	2737,3824
$O_1 F_2 T_2$	23,65	559,3225
$O_2 F_1 T_2$	32,95	1085,7025
$O_2 F_2 T_2$	23,94	573,1236

TABLEAU LXVI. — Résultats du plan factoriel d'étude appliqué aux récupérations de la silice (minerai de fer de la couche grise de Tressange).

On déduit de ce tableau :

$$\frac{(\sum X)^2}{8} = \frac{93269,1600}{8} = 11658,6450 \text{ (facteur correctif)}$$

$$\sum X^2 = 13597,2796 \text{ (somme des carrés)}$$

La somme des carrés totale est :

$$\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{8} = 1938,6346$$

Le calcul des variances des effets dus à un facteur et des interactions du premier ordre donne les résultats du tableau LXVII.

Seuls les effets F et T sont supérieurs à l'erreur expérimentale, mais leur variance n'est pas significative avec 95 % de chances d'après SNEDECOR. On peut cependant comparer les moyennes dues à F_1 et F_2 , à T_1 et T_2 , et voir par le test de Student Fischer si elles sont significatives ou non (tableau LXVIII).

TYPE DE L'EFFET	SOURCE DE VARIANCE	DÉGRE DE LIBERTÉ	SOMME DES CARRÉS
Effet dû à 1 facteur	F	1	1397,0898
	T	1	197,5735
	O	1	18,1202
Interaction du 1er ordre	FT	1 × 1	114,4527
	TO	1 × 1	84,5185
	FO	1 × 1	9,6800
Résidu	Erreur expérimentale	1	117,1999
Totaux :		7	1998,6346

TABLEAU LXVII. — Tableau des variances.

Moyenne F_1	51,39	Moyenne T_1	43,13
Moyenne F_2	24,96	Moyenne T_2	33,21
Différence des moyennes :	26,43		9,92

TABLEAU LXVIII. — Comparaison des moyennes.

Avec 20 % de chances d'erreurs, le test de Student Fischer donne l'intervalle :

$$t = \pm 3,078 \sqrt{2 \times 117,1999 : 4} = 23,54$$

Seul F donne une différence significative avec 5 % de chances d'erreur.

Pour les ordres des grandeurs des niveaux de signification, seul le fuel est significatif dans 80 % des cas. Une augmentation du fuel se traduit donc par une augmentation du pourcentage de silice flottée.

b) Interprétation du plan factoriel.

Le plan factoriel met en valeur le rôle du fuel. Aussi bien pour la flottation de la calcite que pour celle des silicates, ce rôle est prépondérant : la variance due au fuel est la variance la plus grande.

Il est aussi remarquable que l'interaction acide oléique - fuel produise la plus grande variance des interactions dans la flottation de la calcite, la plus petite variance des interactions dans la flottation de la silice.

La première remarque est un argument en faveur de la théorie qui voudrait que le fuel ait un rôle important dans la flottation minéraux oxydés poreux. La calcite du ciment se présente en effet sous une forme poreuse.

La deuxième remarque est un argument dans le sens d'une liaison entre l'acide gras et le fuel — du moins pour la flottation de la calcite. Le fuel par contre est moins significatif dans la flottation des silicates.

L'erreur expérimentale du plan factoriel appliqué à la flottation de la silice et des silicates est assez forte. Elle est explicable à la fois par la diversité des minéraux qui contiennent de la silice, ainsi que par le phénomène complexe de la flottation du quartz. Le quartz pur ne flotte pas. Par contre, le quartz activé par des sels de fer devient flottable. Il y a donc certainement, en plus des facteurs testés, le facteur activation qui intervient dans le phénomène de flottation du quartz.

c) Comparaison des acides gras en C₁₈ saturés et non saturés.

Trois acides gras sont étudiés pour la flottation pelliculaire de la fraction 0,50-1 mm :

- l'acide stéarique (acide gras saturé);
- l'acide oléique (acide gras non saturé à une liaison éthylénique);
- et l'acide linoléique (acide gras non saturé à 2 liaisons éthyléniques).

Les essais sur table ont lieu dans les conditions suivantes :

Conditions mécaniques	{	Nombre de secousses de la table ..	310/minute
		Amplitude des secousses	9 mm
		Pente	1/200
Débit	{	Débit solide	18kg/heure
		Débit liquide	1,5 hl/heure
Consommation de réactif ..	{	Collecteur	400 cc/t
		Fuel	1 000 cc/t
Temps de conditionnement			2 minutes

Les résultats correspondant aux trois acides testés font l'objet du tableau LXIX. Les récupérations obtenues figurent dans le tableau LXX.

		Poids%	Teneur Fe%	Teneur SiO ₂ %	Teneur CaO%
ACIDE STEARIQUE	{	Concentré	49,5	29,00	11,0
		Stérile	50,5	12,60	7,0
			<u>100,0</u>	<u>20,70</u>	<u>8,8</u>
					<u>23,10</u>
ACIDE OLEIQUE	{	Concentré	36,0	32,40	13,30
		Stérile	64,0	13,80	7,70
			<u>100,0</u>	<u>20,50</u>	<u>9,70</u>
					<u>10,60</u>
ACIDE LINOLEIQUE	{	Concentré	33,8	30,30	7,10
		Stérile	66,2	15,80	18,50
			<u>100,0</u>	<u>20,70</u>	<u>8,60</u>
					<u>10,78</u>

TABEAU LXIX. — Résultats de la concentration sur table de la fraction 0,50-1 mm du minerai de fer de la couche grise de Tressange en fonction de l'acide gras collecteur utilisé.

	Acide stéarique	Acide oléique	Acide linoléique
PRODUITS NON FLOTTES			
Récupération Fer %	69,34	56,89	49,46
PRODUITS FLOTTES			
Récupération Calcite %	62,68	86,65	78,33
Récupération Silice %	36,69	50,64	72,11

TABEAU LXX. — Pourcentages de récupération du fer, de la calcite et de la silice en fonction de l'acide gras collecteur utilisé (fraction 0,50-1mm du minerai de fer de la couche grise de Tressange).

La différence entre les acides gras testés ne réside pas dans leur longueur de chaîne, mais dans la présence des doubles liaisons. Celles-ci se traduisent par une

collection plus poussée des silicates. En même temps, les hydroxydes de fer sont collectés en fonction du nombre de doubles liaisons de l'acide gras. La récupération maxima de la calcite avec l'acide oléique est moins explicable, bien qu'elle soit en rapport direct avec les mesures d'angles de contact pour les trois acides.

d) Remarques sur les réactifs anioniques.

Les essais précédents ont mis en valeur trois faits principaux.

— Le rôle du *fuel* dans la flottation d'« oxydés » poreux : le mode d'action du *fuel*, ses affinités pour un acide gras non saturé (acide oléique) sont *a priori* mal explicables.

— L'influence de la double liaison des acides gras sur leur puissance collectrice; l'activité toute particulière de l'acide oléique est mal expliquée. Pour le problème de la concentration du minerai de fer calcaire, l'acide stéarique apparaît comme un collecteur dont la puissance est suffisante pour flotter la calcite et, en partie, les silicates. Il permet une concentration notable du fer sans nuire à la récupération.

— Les consommations d'acide stéarique suivant les granulométries traitées sont données dans le tableau LXXI.

Granulométrie :	1-1,5 mm	0,50-1 mm	0,25-0,50 mm	0,10-0,25 mm
Consommation d'acide stéarique	500 g/t	600 g/t	1850 g/t	2200 g/t

TABLEAU LXXI. — Consommations d'acide stéarique en fonction des granulométries traitées.

Les consommations d'acide sont fonction directe de la taille des particules, puisque la surface à revêtir de collecteur augmente énormément avec la division des particules. La faible consommation des réactifs nécessaires pour flotter les granulométries grossières est à coup sûr un avantage de la flottation pelliculaire.

C. — RÉACTIFS CATIONIQUES

Ces réactifs sont bien connus comme collecteurs de minéraux oxydés. Une *première série d'essais* établis suivant un plan factoriel d'étude a pour but de faire connaître l'importance relative des facteurs (quantité de diamine, temps de conditionnement et quantité de *fuel*) dans la flottation de la calcite et de la silice. Une *deuxième série d'essais* a pour but d'établir une liaison entre le pouvoir collecteur d'un réactif et la complexité de la chaîne hydrophobe.

a) Plan factoriel d'étude.

R étant une chaîne aliphatique à 18 atomes de carbone, la diamine utilisée comme collecteur est de la forme :



La quantité de collecteur reçoit deux valeurs de signification, ainsi que la quantité de *fuel* et les temps de conditionnement.

Le symbole C_1 représente une quantité de diamine égale à 800 cc/t, C_2 une quantité de 1 600 cc/t.

Les symboles F_1 et F_2 représentent des *quantités de fuel* égales à 800 cc/t et 600 cc/t.
Les symboles T_1 et T_2 sont respectivement des *temps de conditionnement* de 4 et 2 minutes.

Le *pH* est maintenu à 11, ce qui représente une valeur optima pour l'adsorption d'une amine par une surface minérale (cf. étude d'angle de contact). La *fraction granulométrique* traitée est la fraction 0,50-1 mm. Le réglage des *facteurs mécaniques et physiques* est identique à celui des essais effectués suivant un plan factoriel avec l'acide oléique.

Les variables sont testées par rapport aux récupérations de CaO et SiO_2 .

RÉCUPÉRATION DE LA CHAUX.

Les résultats du plan factoriel d'étude figurent dans le tableau LXXII.

Nomenclature des essais	Récupérations CaO %	(Récupération CaO) ²
$C_1 F_1 T_1$	70,92	5029,6464
$C_2 F_1 T_1$	92,24	8508,2176
$C_1 F_2 T_1$	66,16	4377,1456
$C_2 F_2 T_1$	70,80	5012,6400
$C_1 F_1 T_2$	45,31	2051,9961
$C_2 F_1 T_2$	73,33	5377,2889
$C_1 F_2 T_2$	35,41	1253,8681
$C_2 F_2 T_2$	93,46	8734,7716
Totaux :	547,63	40346,5743

TABLEAU LXXII. — Résultats du plan factoriel d'étude appliqué aux récupérations de la chaux (minerai de fer de la couche grise de Tressange).

On déduit de ce tableau :

$$\frac{(\sum X)^2}{8} = 37487,3271 \text{ (facteur correctif)}$$

$$\sum X^2 = 40346,5743 \text{ (somme des carrés)}$$

La somme des carrés totale est :

$$\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{8} = 2859,2472$$

Le calcul de la variance des effets dus à un facteur et des interactions du premier ordre donne les résultats du tableau LXXIII.

TYPE DE L'EFFET	SOURCE DE VARIANCE	DEGRE DE LIBERTE	SOMME DES CARRÉS
Effet dû à 1 facteur	C	1	1568,8402
	F	1	31,8799
	P	1	34,5976
Interaction du 1er ordre	CF	1 x 1	2,2764
	FP	1 x 1	477,2722
	CP	1 x 1	763,0303
Résidu	Erreur expérimentale	1	18,6494
	Totaux :	7	2859,2472

TABLEAU LXXIII. — Tableau des variances.

Tous les effets dus à un facteur sont supérieurs à l'erreur expérimentale, ainsi que ceux des interactions FP et CP; mais aucun ne sont significatifs avec 5 % de chances d'erreurs suivant Snedecor. L'application du test de Student Fischer à la comparaison des moyennes donne les intervalles suivants pour une moyenne portant sur 4 essais :

$$\pm t \sqrt{2 \sigma^2 : 4} = 12,706 \sqrt{18,6494 : 2} = 38,7914, \text{ avec } 5 \% \text{ de chances d'erreurs}$$

$$\pm t \sqrt{2 \sigma^2 : 4} = 6,314 \sqrt{18,6494 : 2} = 19,2766, \text{ avec } 10 \% \text{ de chances d'erreurs}$$

$$\pm t \sqrt{2 \sigma^2 : 4} = 3,078 \sqrt{18,6494 : 2} = 9,3971, \text{ avec } 20 \% \text{ de chances d'erreurs}$$

La comparaison des moyennes donne les résultats figurant dans le tableau LXXIV.

Moyenne C_1 54,45	Moyenne F_1 70,45	Moyenne T_1 75,03
Moyenne C_2 82,45	Moyenne F_2 66,45	Moyenne T_2 61,81
Différence des moyennes : 28,00	4,75	12,22

TABLEAU LXXIV. — Comparaison des moyennes.

En comparant ces différences aux intervalles donnés par le test de Student Fischer, il apparaît que les moyennes dues à C_2 sont significativement différentes des moyennes dues à C_1 avec 10 % de chances d'erreurs; que les moyennes dues à T_1 sont significativement différentes des moyennes dues à T_2 avec 20 % de chances d'erreurs.

RÉCUPÉRATION DE LA SILICE.

Les récupérations SiO_2 sont calculées par rapport à la teneur en SiO_2 du concentré fer; elles représentent donc la silice non flottée.

Les résultats du plan factoriel figurent dans le tableau LXXV.

Nomenclature des essais	Récupération % SiO_2	(Récupération SiO_2) ²
$C_1 F_1 T_1$	35,3	1246,09
$C_2 F_1 T_1$	17,0	289,00
$C_1 F_2 T_1$	45,4	2061,16
$C_2 F_2 T_1$	32,1	1030,41
$C_1 F_1 T_2$	70,3	4942,09
$C_2 F_1 T_2$	31,1	967,21
$C_1 F_2 T_2$	71,3	5083,69
$C_2 F_2 T_2$	12,0	144,00
Totaux :	314,5	15763,65

TABLEAU LXXV. — Résultats du plan factoriel d'étude appliqué aux récupérations de la silice (minerai de fer de la couche grise de Tressange).

On déduit de ce tableau :

$$\frac{(\sum X)^2}{8} = \frac{98910,25}{8} = 12363,81 \quad \sum X^2 = 15763,65$$

La somme des carrés totale est : $15\,763,65 - 12\,363,81 = 3\,399,84$. Le calcul des variances des effets dus à un facteur et des interactions du premier ordre donne les résultats du tableau LXXVI.

TYPE DE L'EFFET	SOURCE DE VARIANCE	DEGRE DE LIBERTE	SOMME DES CARRES
Effet dû à 1 facteur	C	1	2115,72
	F	1	6,27
	T	1	376,72
Interaction du 1er ordre	CF	1 x 1	28,53
	FT	1 x 1	234,39
	CT	1 x 1	559,49
Résidu	Erreur expérimentale	1	78,72
Totaux :		7	3399,84

TABLEAU LXXVI. — Tableau des variances.

Les variances dues à C et T et aux interactions FT et CF sont significatives. La table de Snédécour montre cependant qu'elles ne le sont pas avec 5 % de chances d'erreurs.

Si l'on compare la différence des moyennes des divers effets dus à un facteur à l'intervalle obtenu par le test de Student Fischer avec 20 % de chances d'erreurs ($t = \pm 3,078 \times 6,27 = \pm 19,30$), les résultats sont ceux qui figurent dans le tableau LXXVII.

Moyenne C_1 55,57	Moyenne F_1 38,42	Moyenne T_1 32,45
Moyenne C_2 23,05	Moyenne F_2 40,20	Moyenne T_2 46,17
Différence des moyennes : - 22,52	1,82	13,72

TABLEAU LXXVII. — Comparaison des moyennes.

Seul le facteur C donne des moyennes significativement différentes avec un pourcentage d'erreur égal à 20 %. Une augmentation de la quantité de collecteur produit une augmentation significative du pourcentage de silice flottée.

b) Interprétation du plan factoriel.

Le plan factoriel met en valeur l'importance du facteur quantité d'amine, aussi bien vis-à-vis des récupérations de calcite que des récupérations de silice.

Il est aussi à noter que le facteur temps de conditionnement est significatif avec 20 % de chances d'erreur pour la flottation de la calcite. Son degré de signification est moindre pour la flottation des silicates, mais la variance qui en résulte arrive en deuxième plan après la variance due à la quantité de collecteur.

Par contre la quantité de fuel a un degré de signification faible dans la flottation de la calcite, encore plus faible dans la flottation de la silice.

Cette dernière remarque tient donc à prouver qu'il existe dans la flottation des oxydés par les acides gras une liaison entre fuel et acide gras alors que cette action est peu importante avec le fuel et les amines.

De plus, le fuel est un excellent solvant de l'acide oléique. N'aurait-il donc pas un rôle de support de collecteur et, vu ses qualités de « mouillant » des surfaces minérales oxydées, ne permettrait-il pas un revêtement plus complet des surfaces par les molécules des acides gras ?

c) Comparaisons de différentes amines en C₁₈.

La *fraction granulométrique* sur laquelle sont établies les comparaisons qui suivent est la fraction 0,50 - 1 mm.

Les *réactifs* utilisés à raison de 1 400 g/tonne avec 1 600 cc/tonne de fuel sont les suivants :

— le *Noramac S*. C'est un acétate d'amines primaires, soluble dans l'eau. Les amines primaires qui le composent sont les suivantes :

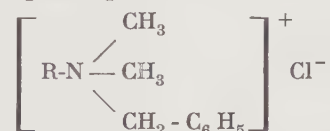
	Longueur de chaîne	Pourcentage
Palmitylamine	16	30 %
Stéarylamine	18	30 %
Oléylamine	18	40 %

Son mode d'action peut s'interpréter par la fixation à la surface du minéral du groupe polaire NH₂, tandis que la chaîne aliphatique s'oriente perpendiculairement à la surface, formant un film-lipophile.

— Le *Dinoramac S*. C'est un acétate de diamines primaires soluble dans l'eau. Leurs molécules possèdent à la fois une fonction amine primaire et une fonction amine secondaire :



— La *Rhéamine S 75*. C'est un sel d'ammonium quaternaire, ou plus exactement un chlorure d'alkyl-diméthyl-ammonium que l'on peut représenter en solution aqueuse par la formule générale :



R est une chaîne aliphatique pouvant comporter de 12 à 18 atomes de carbone suivant le type de Rhéamine. Celui choisi pour les essais est composé à 30 % d'une chaîne grasse en C₁₆, à 30 % d'une chaîne saturée en C₁₈ et à 40 % d'une chaîne non saturée en C₁₈.

		Poids %	Teneur Fe%	Teneur CaO%	Teneur SiO ₂ %
NORAMAC S	{ Concentré	31,4	29,0	21,1	8,2
	{ Stérile	68,6	16,9	32,2	7,6
		100,0	20,7	28,4	7,8
DINORAMAC S	{ Concentré	31,5	29,9	15,9	8,0
	{ Stérile	68,5	16,9	34,2	8,0
		100,0	21,0	28,7	8,0
RHEAMINE S 75	{ Concentré	20,0	34,6	17,0	14,2
	{ Stérile	80,0	19,0	31,2	7,2
		100,0	22,1	28,4	8,6

TABLEAU LXXVIII. — Résultats de la concentration sur table de la fraction 0,50-1 mm du minerai de fer de la couche grise de Tressange en fonction du collecteur aminé utilisé.

En résumé, tous les réactifs aminés utilisés sont caractérisés par la constance des chaînes aliphatiques aussi bien sur le plan longueur de chaîne que sur le plan pourcentage de produits en C_{16} et C_{18} .

Le réglage des *facteurs mécaniques* a été le même que celui utilisé dans la comparaison des acides gras. Le *pH* est maintenu à la valeur 11 durant les essais de comparaison.

Les résultats obtenus avec ces différents réactifs aminés sont groupés dans le tableau LXXVIII.

d) Conclusions.

Les conclusions sont données par le tableau LXXIX où sont portés les pourcentages de récupération.

	Noramac S	Dinoramac S	Rhéamine S 75
PRODUITS NON FLOTTES			
Récupération Fer %	44	44,8	31,3
PRODUITS FLOTTES			
Récupération Chaux %	77	82,5	87,9
Récupération Silice %	66,8	68,5	82,5

TABLEAU LXXIX. — Pourcentages de récupération du fer, de la chaux et de la silice en fonction du collecteur aminé utilisé (fraction 0,50-1 mm du minerai de fer de la couche grise de Tressange).

Les réactifs employés présentent des chaînes aliphatiques identiques. Par contre, ils diffèrent par le groupe polaire. La complexité de ce groupe semble avoir pour résultats une meilleure aptitude du réactif à flotter la calcite et surtout les silicates.

Par contre, le groupe polaire a un rôle important dans la flottation du fer. Les amines et leurs dérivés apparaissent comme de puissants collecteurs d'oxydés, mais peu sélectifs dans le cas de la flottation d'un minerai de fer, dont une forte partie du fer total est contenue dans les silicates.

e) Comparaison entre un collecteur aminé employé seul et mélangé à d'autres collecteurs.

Le Noramac SH, mélange de collecteurs en C_{16} et C_{18} , a été utilisé comparativement à l'acétate de stéarylamine, en C_{18} . Les résultats figurent dans le tableau LXXX; ils se rapportent à la fraction granulométrique 0,50-1 mm.

		Poids %	Teneur Fe%	Teneur CaO%	Teneur SiO ₂ %
ACETATE DE STEARYLAMINE	{ Concentré	29,7	31,00	18,10	9,30
	{ Stérile	70,3	20,90	28,60	9,00
NORAMAC S H	{ Concentré	11,4	21,10	28,95	9,05
	{ Stérile	88,6	19,40	30,60	8,70

TABLEAU LXXX. — Résultats de la concentration sur table de la fraction granulométrique 0,50-1 mm du minerai de fer et de la couche grise de Tressange en fonction du collecteur utilisé.

Les rendements CaO et SiO_2 sont respectivement, pour l'acétate de stéarylamine, de 70,80 et 67,90 %, et pour le Noramac SH, de 93,5 et 88,0 %.

Un mélange de réactifs dont les chaînes hydrocarbonées ont des longueurs différentes a donc un pouvoir collecteur supérieur à celui de ses composants utilisés séparément.

D. — CONCLUSIONS SUR L'UTILISATION DES RÉACTIFS ANIONIQUES ET CATIONIQUES

a) Flottation de la calcite et de la silice.

Les réactifs cationiques sont des collecteurs de la calcite, du quartz et des silicates, plus puissants que les réactifs anioniques. La comparaison des récupérations CaO et SiO_2 %, l'étude des angles de contact sur la calcite, le montrent nettement.

Par suite, le fuel, qui est un solvant des réactifs cationiques et anioniques utilisés dans les essais, a une action d'autant plus importante que le réactif a un pouvoir collecteur moins grand. En quelque sorte, le fuel joue un rôle de support des acides gras auxquels il permet de mieux revêtir la surface des particules poreuses. Il joue certainement un rôle identique avec les amines, mais celles-ci, dont le pouvoir collecteur est plus élevé, ont une action suffisante même sur une surface incomplètement revêtue. Le fuel a donc une influence relative plus faible en employant des réactifs aminés au lieu d'acides gras.

	Récupération $\text{CaO}\%$	Récupération $\text{SiO}_2\%$	Récupération $\text{Fe}\%$
<i>Acétate de stéarylamine seul</i>	4,0	1,5	0,5
<i>75% Acétate + 25 % Fuel</i>	10,2	5,7	1,9
<i>50% Acétate + 50% Fuel</i>	11,3	8,2	5,7
<i>25% Acétate + 75% Fuel</i>	10,7	9,5	8,2
<i>Noramac S H seul</i>	4,6	1,2	0,7
<i>75% Noramac + 25% Fuel</i>	10,9	4,7	3,9
<i>50% Noramac + 50% Fuel</i>	12,6	6,8	5,8
<i>25% Noramac + 75% Fuel</i>	11,0	7,0	6,3

TABLEAU LXXXI. — Pourcentages de récupération de la chaux, de la silice et du fer en fonction des teneurs du mélange acétate de stéarylamine-fuel et du mélange Noramac SH-fuel

Cette affirmation est en total accord avec des essais de floculation effectués sur des grains de minerai dont la taille était comprise entre 70 et 100 microns, en utilisant la méthode décrite au paragraphe 2.5, C. Les réactifs testés sont l'acétate de stéarylamine et le Noramac SH employés en quantités variables avec du fuel (fig. 16). Les résultats sont reportés sur le tableau LXXXI.

On peut affirmer en conclusion que le fuel a une action floculante sur tous les oxydés considérés. Les résultats du tableau LXXX montrent une analogie certaine avec ceux du tableau LXXXI. Cependant, de fortes quantités de fuel ont pour conséquence un manque de sélectivité dans la séparation, puisque tous les « oxydés », y compris les oolithes, ont tendance à flotter.

b) Traitement du minerai de la couche grise de Tressange.

Les amines sont de puissants collecteurs des silicates. Aussi, la « phase argile » du minerai de Tressange est-elle flottée avec des taux de récupération élevés. Cependant, cette phase contient près de 20 % du fer total et titre environ 26,5 % Fe. Il résulte de ce fait que les récupérations du fer sont sérieusement compromises.

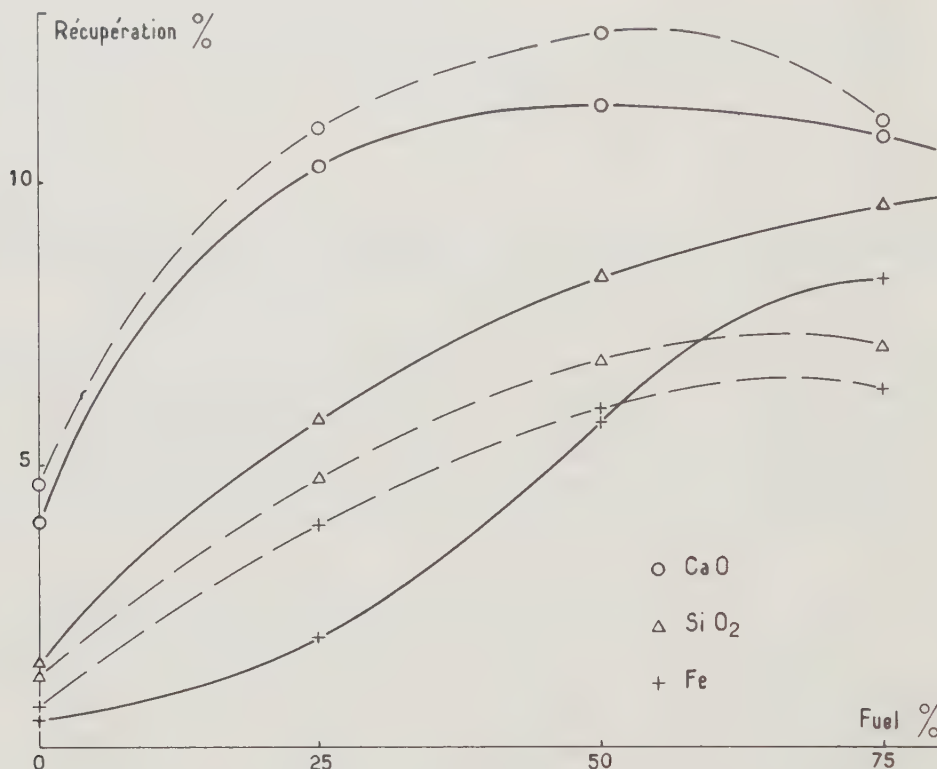


FIG. 16. — Influence du pourcentage en fuel dans le mélange fuel-collecteur sur la floculation de la calcite, de la silice et des oolites du minerai de Tressange, en utilisant comme collecteur l'acétate de stéarylamine (trait continu) et le Noramac SH (tireté).

La solution semble résider, pour le traitement d'un tel minerai, dans la collection des minéraux des gangues par des acides gras saturés, les acides gras non saturés étant des collecteurs de silicates dont la force est en rapport direct avec le nombre des liaisons non saturées de leur chaîne. L'acide stéarique présente, au contraire, une action collectrice modérée sur les argiles, permettant en cela une récupération satisfaisante du fer. Son action sur la calcite est assez forte pour qu'il en résulte un enrichissement notable.

3.5. — RÉSULTATS MÉTALLURGIQUES DU TRAITEMENT

a) Bilan métallurgique.

Le bilan du traitement par flottation pelliculaire sur table est résumé dans le tableau LXXXII.

Fraction granulométrique	Poids (en%)	Fe % Tout venant	Fe % Concentré	Rendement Poids %	Rendement Fe %
1,0 -1,5 mm	13,1	20,40	32,10	28,6	45,0
0,50-1,0 mm	17,1	20,70	32,40	36,0	58,1
0,25-0,50mm	34,8	33,74	37,75	80,5	94,6
0,10-0,25mm	35,0	37,97	42,75	75,0	90,7
<i>Tout venant reconstitué :</i>	<i>100,0</i>	<i>31,24</i>	<i>37,84</i>	<i>64,16</i>	<i>80,5</i>

TABLEAU LXXXII. — Résultats de la concentration du minerai de fer calcaire de la couche grise de Tressange par flottation sur table.

Dans le cas de deux produits, un concentré et un stérile, le gain des teneurs en fer est de 6,6 % pour une récupération métal de 80,5 %. Le fait intéressant est l'élimination, sous forme de stériles, de 36 % du tout venant, ce qui soulage d'autant un atelier d'agglomération.

b) Bilan énergétique.

D'un point de vue énergétique, les résultats sont les suivants : pour traiter en une heure une tonne de chaque fraction granulométrique, il faut prévoir :

1,0 -1,5 mm	: 3 tables d'une puissance totale de 4,5 CV;
0,50-1,0 mm	: 3 — 4,5 —
0,25-0,50 mm	: 4 — 6 —
0,10-0,25 mm	: 6 — 6 —

L'énergie nécessaire pour traiter en une heure une tonne de 0,10-1,5 mm est donc de 7,5 CV.

Le nombre de kilowatts/heure à la tonne traitée est de 5,5 Kwh. Ce chiffre doit être accepté avec réserve, car il ne tient pas compte des relavages sur le concentré de dégrossissage.

c) Consommation en réactifs.

Il faut pour traiter une tonne de 1,5-0,10 mm de minerai de fer 1,5 kg d'acide stéarique et 1,6 litre de fuel.

En conséquence, le concentré de dégrossissage obtenu titre : 37,84 % de fer, 12,26 % de chaux et 8,67 % de silice.

Les consommations en acides gras ont été diminuées, dans un essai séparé, de 50 % environ par élimination des sels de calcium solubles, bicarbonates et sulfates, par de la chaux et du carbonate de sodium. Les sels de calcium solubles forment en effet avec les acides gras des savons calciques insolubles, ce qui entraîne une consommation prohibitive de réactifs.

L'action de la chaux sur le bicarbonate de calcium et l'action du carbonate de sodium sur le sulfate de calcium a pour résultat l'élimination du calcium soluble sous forme de carbonate insoluble.

Le pH de la pulpe, qui est ordinairement de 7,7, est diminué jusqu'à la neutralité en conditionnant la pulpe avec un mélange de 1/3 de CO_3Na_2 + 2/3 de Ca(OH)_2 , à raison de 150 g/tonne.

V. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de cette étude, des échanges continuels ont eu lieu entre l'étude fondamentale du phénomène de flottation pelliculaire et l'étude de son application industrielle sur table à secousses. Aussi est-il difficile de distinguer les conclusions de l'étude fondamentale de celles de l'expérimentation. Cette distinction, qui a permis de séparer les deux paragraphes suivants, est en conséquence un peu factice; elle a simplement pour but de clarifier l'exposé.

Cette difficulté de séparer la recherche fondamentale de la recherche appliquée ne traduit en fait qu'une absence de barrières entre les deux domaines. La démarche de l'esprit y est la même, il n'y a que le but qui diffère : la recherche fondamentale vise à la compréhension des phénomènes, la recherche appliquée à l'invention qui est utile.

1. — CONCLUSIONS DE L'ETUDE FONDAMENTALE

Cette étude a mis en valeur l'importance pratique et théorique des mesures d'angle de contact. L'hypothèse faite au départ — suivant laquelle les mesures permettaient une compréhension et une utilisation du phénomène — s'est trouvée largement étayée par les essais de flottation sur table : une corrélation existe dans 99 % des cas entre les résultats des mesures et les récupérations métal obtenues sur table.

Les tailles maxima des particules flottables données par le calcul fournissent un ordre de grandeur assez précis des dimensions des grains flottables dans la réalité.

Les mesures d'angles de contact permettent encore de connaître les conditions d'utilisation et le mode d'action d'un collecteur.

A. — AVANTAGES ET LIMITES DU PROCÉDÉ

a) Avantages.

Le calcul montre que des particules de sulfures et sulfoarséniures de 2 mm peuvent être flottées à l'interface air-eau en utilisant des xanthates pour accentuer l'hydrophobie naturelle de ces minéraux.

Des minéraux oxydés de dimensions égales à 1,5 mm peuvent aussi flotter en utilisant des réactifs anioniques ou cationiques.

Les variations de l'angle de contact étudiées pendant 15 minutes, temps qui correspond à l'évacuation d'une particule sur une table, permettent de constater que

le travail d'adhésion d'une particule à la surface de l'eau varie peu. Ainsi une particule ayant pris place à l'interface eau-air ne peut être que difficilement contrainte à plonger.

Le phénomène de flottation pelliculaire est un phénomène stable.

b) Limites.

La théorie de la flottation pelliculaire ne montre pas l'existence d'une limite inférieure pour les dimensions des particules flottables. En fait, pour des raisons d'adhésion et sans doute d'adsorption de gaz des matériaux finement divisés, les particules finement pulvérisées flottent très facilement à la surface d'un liquide. Il en résulte un manque de sélectivité pour les fines granulométries.

D'un point de vue technique, la limite du procédé réside dans le fait que les fines particules ne peuvent être amenées sous forme de pulpe à l'interface air-eau, par suite de la disproportion entre la taille des grains et l'épaisseur d'un film liquide pour aussi mince qu'il soit.

B. — UTILISATION D'UN COLLECTEUR

a) Influence de la structure du collecteur.

Les angles de contact sont la plupart du temps fonction directe de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Si d'ailleurs il existe des exceptions pour un minéral particulier provenant d'un gîte donné, l'étude de l'angle de contact permet de choisir le collecteur le mieux approprié.

La mesure de l'angle de contact est d'autant plus précieuse qu'elle montre que l'angle varie peu avec un même collecteur pour les éléments d'une même famille minéralogique. Ainsi, pour les sulfures étudiés, les résultats ont été identiques aux erreurs de mesure près (tableau LXXXIII).

	Hexylxanthate	Amylxanthate	Ethylxanthate	Butylxanthate	Isopropylxanthate
<i>Galène</i>	86°	74°	76°	76°	73°
<i>Blende</i>	83°	76°	78°	77°	71°30'
<i>Pyrite</i>	85°	75°	76°	75°	71°

TABLEAU LXXXIII. — Constance de l'angle de contact pour les éléments d'une même famille minéralogique (cas des sulfures).

Par contre l'angle de contact est parfois fonction du groupe polaire pour une même chaîne hydrocarbonée et pour une même espèce minérale. Avec des réactifs cationiques, la calcite donne les angles suivants :

Noramac S	76°
Dironamac S	81°
Rhéamine S 75	85°

Enfin, il ne faut pas considérer comme absolues les mesures d'angle de contact. Les mesures ont une valeur comparative entre elles, si l'on opère pour chaque mesure

dans des conditions similaires. Cela explique les grandes différences existant dans la littérature entre les résultats des expérimentateurs qui utilisent des dispositifs d'étude différents, des collecteurs dont le degré de pureté n'est pas le même et des minéraux de provenance différente.

b) Conditions d'emploi d'un collecteur.

Ces conditions sont : la quantité de collecteur à la tonne traitée et la valeur du pH lors du conditionnement.

Les angles de contact passent par un maximum pour une quantité optima de collecteur. Logiquement, ce maximum doit correspondre à des échanges thermiques nuls. Les angles de contact passent encore par un maximum pour un pH donné. En conséquence, il est facile de prévoir les zones de flottabilité d'une espèce minérale, compte-tenu des quantités de collecteur et de la valeur du pH.

EN RÉSUMÉ, d'un point de vue pratique, l'étude de l'angle de contact est une excellente méthode de dégrossissage, de recherches des conditions expérimentales et de choix des collecteurs. Elle permet de plus d'obtenir une approximation des dimensions maxima des particules flottables.

D'un point de vue théorique l'étude de l'angle de contact décrit le phénomène de flottation pelliculaire et instruit sur le mode d'action d'un collecteur adsorbé par une surface minérale.

2. — CONCLUSIONS DE L'EXPERIMENTATION

Grâce aux résultats de l'étude fondamentale, différentes séparations ont été réalisées sur une table de flottation. Cet appareil fonctionne à la fois en appareil de gravité et en appareil de flottation. Il est permis de tirer des règles générales sur son fonctionnement et sur la préparation du minerai qu'il nécessite, ainsi que sur l'emploi des agents tensio-actifs.

A. — FONCTIONNEMENT DE LA TABLE DE FLOTTATION EN APPAREIL DE GRAVITÉ

Les particules non collectées sont soumises au triage gravimétrique de la table à secousses. D'une part, les fines légères ont tendance à être évacuées avec les produits flottés. D'autre part, un appareil de gravité ne peut traiter qu'une alimentation classée volumétriquement : il existe une limite supérieure et inférieure pour l'alimentation.

a) Classement volumétrique.

Ce classement volumétrique s'exprime par la raison granulométrique : elle est fonction des densités des particules non flottées, de leurs dimensions et de leur abondance. Les résultats obtenus par l'étude de flottation sur table conduisent aux conclusions du tableau LXXXIV.

TYPE DE MINERAI	MINERAUX FLOTTES TENEUR ALIMENTATION	MINERAUX NON FLOTTES TENEUR ALIMENTATION	DIMENSION INFÉRIEURE TRAITABLE AVEC SUCCÈS	RAISON GRANULOMÉTRIQUE
Minerai de tungstène	Sulfures et Arséniosulfures 80-95%	Wolframite 15 % WO_3 Wolframite 1-2 % WO_3	0,15 mm	2 à 4 4 à 11
Minerai d'étain	Sulfures et Arséniosulfures 10 à 90%	Cassitérite 2 à 65%	0,07 mm	5 à 11
Minerai de plomb	Galène 1,5 %	Silicates - 60% Magnétite - 20%	0,15 mm	3
Minerai de zinc	Blende 10 %	Silicates - 60% Magnétite - 20%	0,15 mm	3
Minerai de fer	Calcite-21,2% CaO Quartz-8,5% SiO_2	Limonite et Hématite 27,6% Fe	0,15-0,20 mm	2 à 2,5

TABLEAU LXXXIV. — Conclusions sur le classement volumétrique de l'alimentation d'une table de flottation.

b) Taille maximum de l'alimentation.

La taille maximum flottable est pour les sulfures de l'ordre de 2 mm, pour les «oxydés» de l'ordre de 1,5 mm. Cette taille est généralement celle des plus gros éléments des concentrés gravimétriques de mines métalliques, une dimension de 2 mm permettant rarement un degré de libération suffisant.

Il se trouve donc qu'une table reçoit au plus des grains de 2 mm : il n'y a pas dès lors de problème de taille maximum, car cette taille de 2 mm est compatible avec les granulométries traitables par une table à secousses fonctionnant en appareil de gravité.

c) Taille minimum de l'alimentation.

La taille minimum traitable pose par contre un problème. La flottation sur table ne peut s'appliquer par exemple à l'épuration d'un concentré provenant d'un traitement par flottation en cellules.

EXEMPLE : *Traitement du concentré de plomb de La Plagne (Savoie).*

Ce concentré de plomb contient plus de 10 % de pyrite. Il s'agit donc de flotter la galène en pH basique de l'ordre de 9 et de déprimer ainsi la pyrite. La fraction traitée titre :

63,6 % de plomb, soit 73,3 % de galène
6,3 % de fer, soit 13,63 % de pyrite

La silice constitue le complément, soit 13,2 %.

Après avoir opéré un nettoyage de la surface des grains au moyen de sulfhydrate de sodium, le traitement par flottation sur table a donné les résultats du tableau LXXXV.

	Poids %	Teneur Pb %	Teneur Fe %
Concentré	67,6	63,9	5,95
Stérile	32,4	63,1	8,37

TABLEAU LXXXV. — Essai de séparation sur table à partir d'un concentré de flottation (minerai de La Plagne).

Ceci démontre bien la difficulté de traiter des produits fins et d'obtenir un résultat sur des produits ayant flottés auparavant.

La taille minimum traitable limite énormément les procédés de flottation pelliculaire, car les tables opérant par gravité traitent difficilement les tailles inférieures à 0,10 mm. Les particules minéralisées ou non inférieures à cette dimension restent en suspension.

B. — FONCTIONNEMENT DE LA TABLE DE FLOTTATION EN APPAREIL DE FLOTTATION

La table, en tant qu'appareil de flottation, ne peut absorber une alimentation dont les éléments sont trop fins et dont le débit est supérieur à quelques centaines de kilogrammes à l'heure.

a) Comportement des particules inférieures à 0,10 mm.

Les particules inférieures à 0,10 mm peuvent difficilement être mises en contact avec le film d'eau si l'on opère à partir d'une pulpe; si on opère à partir de produits secs, les particules fines peuvent difficilement être fixées sélectivement à l'interface eau-air, toutes les particules ayant tendance à flotter.

b) Débit.

Le faible débit des tables de flottation est acceptable pour le traitement d'un concentré métallique qui représente toujours un faible tonnage avec relativement peu de minéraux à ne pas flotter (cf. Traitement des concentrés d'étain et de wolfram). Par contre, pour traiter un tout venant, le débit est trop faible.

Généralement les espèces minérales métalliques sont les espèces que l'on flotte et les minéraux correspondants constituent un faible pourcentage du tout venant. Il en résulte une faible capacité de l'appareil, d'autant plus que la sédimentation entre les riffles doit être limitée pour permettre aux particules métalliques d'être reprises par la surface de l'eau : la sédimentation qui s'opère sur une table à secousses joue en effet en défaveur de la séparation lorsqu'on veut flotter les minéraux les plus lourds; elle a

MINERAL A RECUPERER	MINERAL FLOTTE	NATURE DE L'ALIMENTATION	GRANULOMETRIE	DEBIT
Wolframite 3%	Sulfures 70%	Concentré gravimétrique	0,25 - 2 mm 0,10 - 0,25 mm	300kg/h 150kg/h
Cassitérite 15%	Sulfures 60%	Concentré gravimétrique	0,40 - 2 mm 0,08 - 0,40 mm	280kg/h 150kg/h
Galène + Blende 11,2 %	Galène + Blende 11,2 %	Tout venant	0,30 - 0,10 mm	135kg/h
Galène + Blende 15,4 %	Galène + Blende 15,4 %	Tout venant	0,10 - 0,04 mm	105kg/h
Hématite 34% Fe	Calcite 30,0% Silicates et Silice 30,0 %	Tout venant	1,0 - 1,5 mm 0,50 - 1,0 mm 0,25 - 0,50 mm 0,10 - 0,25 mm	330kg/h 330kg/h 250kg/h 165kg/h

TABLEAU LXXXVI. — Débits compatibles avec une séparation correcte sur table de flottation.

pour résultat de soustraire les minéraux métalliques au contact de l'interface air-liquide.

Dans le cas de la flottation d'une gangue, cette sédimentation est utile; de plus, le débit est augmenté du fait que l'on flotte en principe la plus grande partie du minerai. D'ailleurs, l'agglomération sur table ne donne, elle aussi, de débits acceptables que dans ce cas.

Les ordres de grandeur des débits figurent dans le tableau LXXXVI.

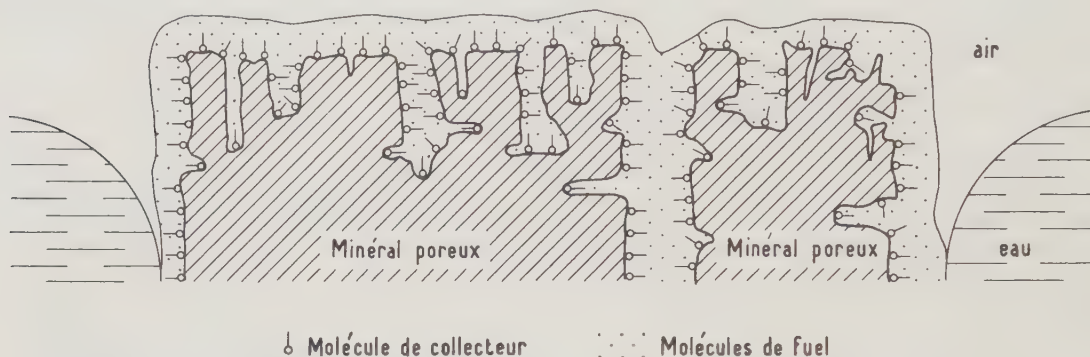


FIG. 17. — Schéma illustrant les rôles du collecteur et du fuel dans la flottation pelliculaire d'un minéral poreux oxydé.

c) Préparation du minerai.

Le mode de conditionnement a d'autant plus d'importance que la granulométrie est fine. Un conditionneur horizontal opère sans doute un brassage plus complet de la pulpe avec les réactifs qu'un conditionneur à hélice.

Quant à la dilution de la pulpe dans le conditionneur, elle n'a d'intérêt que dans le sens où elle économise de l'eau. La dilution ordinaire d'une pulpe de flottation (20 à 30 %) ne paraît pas contrarier une flottation correcte sur table.

C. — EMPLOI DES COLLECTEURS

L'emploi des collecteurs en flottation pelliculaire est original pour deux raisons : on utilise de faibles quantités de réactifs et du fuel.

a) Quantités de collecteurs.

Les quantités de collecteurs employés pour la flottation pelliculaire sont nettement inférieures aux quantités employées pour la flottation par écume. Cela vient du fait que les particules à flotter ont des dimensions supérieures à 0,08 mm. Les surfaces à revêtir sont donc bien inférieures aux surfaces des grains d'une alimentation de cellules : ces particules ont une dimension moyenne de l'ordre de 0,08 mm dans la plupart des cas.

Un recyclage de l'eau de traitement peut encore faire baisser la consommation des réactifs.

b) Rôle du fuel.

Le fuel passe dans toute la littérature pour un agent indispensable à la flottation pelliculaire et à l'agglomération. En fait, la réalité est plus complexe. On peut considérer le rôle du fuel sous deux aspects différents.

1) NATURE DU MINÉRAL A COLLECTER.

Les essais de floculation sur des grains de sulfures ou sur des grains d'« oxydés » ou de carbonates montrent que le fuel mélangé à un collecteur nuit à la floculation dans le cas des sulfures, tandis qu'il favorise ce phénomène lorsqu'il est employé sur des minerais dits « oxydés ». Cette action peut être gênante dans les deux cas :

— les sulfures sont généralement accompagnés par une gangue formée « d'oxydés ». Le fuel a alors tendance à faire flotter la gangue.

— les « oxydés » que l'on veut flotter sont généralement associés à d'autres minéraux « oxydés » qui doivent rester déprimés si l'on veut obtenir un phénomène sélectif. Dans ce dernier cas, la réussite dépend de l'emploi modéré du fuel.

A ce sujet, il paraîtrait intéressant de définir la sélectivité du fuel en fonction de ses caractéristiques chimiques propres (points d'aniline, composants) vis-à-vis d'une espèce minérale donnée.

2) NATURE DES SURFACES.

Le fuel a une action sur des minéraux dont la surface est fissurée, ou poreuse. Ainsi, tout au long de cette étude, il a été possible de relever une action négative pour les sulfures et les sulfoarséniures; par contre, la surface de la calcite et des oolites est poreuse et le fuel a une action positive.

On peut alors faire l'hypothèse suivante : le fuel, dans lequel sont solubles les acides gras, joue le rôle de support pour les collecteurs; il leur permet de pénétrer dans les moindres replis de la surface des grains et, de plus, il facilite leur répartition (fig. 17). Cependant, le quartz est flotté bien que sa surface ne soit pas à vrai dire irrégulière, fissurée ou poreuse. Aussi est-on amené à conclure que le phénomène observé sur table de flottation est la résultante de l'action floculante sélective du fuel et de son action collectrice suivant les surfaces à revêtir.

c) Préparation du minerai.

Le mode de conditionnement a d'autant plus d'importance que la granulométrie est fine. Dans ce cas, un conditionneur horizontal donne de meilleurs résultats qu'un conditionneur à hélice.

Analysant les faits, il est possible de faire deux remarques primordiales.

a) Les quantités d'huile ou de collecteurs retenues sur les grains dans le cas d'un conditionnement par appareil horizontal sont supérieures à celles retenues dans le cas d'un conditionnement par hélice. L'extraction des collecteurs par l'éther donne un résidu par évaporation et ce résidu pesé dans les deux cas présente les caractéristiques suivantes : — pour la galène et la blende, l'augmentation de la quantité de collecteur adsorbé est voisine de 8 % (en comparaison de la quantité adsorbée dans un conditionnement par hélice); — pour le mélange calcite-silice, cette augmentation est de l'ordre de 15 %.

Ces résultats peuvent être une conséquence de l'augmentation de la probabilité de rencontre entre grains et molécules d'agent tensio-actif, lorsque l'on opère en pulpe épaisse dans un conditionneur horizontal. Toutefois, il n'a pas été relevé de différence significative entre des pulpes à 30 % de solide et des pulpes à 60 %.

b) Le conditionnement par appareil horizontal crée une agitation bien moins énergique que le conditionneur par hélice. Par conséquent, les petites bulles d'air accrochées aux fissures ont moins tendance à être expulsées dans un milieu tranquille. La flottabilité des grains peut être augmentée par la présence de ces bulles.

Il est permis de conclure que le conditionnement dans un appareil horizontal assure un meilleur mélange qu'un appareil usuel (puisque une pulpe épaisse ne paraît pas être la règle) et sauvegarde les fines bulles d'air adsorbées à la surface des grains et provenant de l'air dissous dans l'eau.

D. — IMPORTANCE DE LA FLOTTATION PELLICULAIRE DANS LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DE MINERAIS

Pour définir l'importance du procédé parmi les techniques d'enrichissement des minerais, il est nécessaire de désolidariser flottation sur table et flottation pelliculaire.

En effet, si l'on cherche la vocation de la *flottation sur table*, on ne la trouve pratiquement que dans l'épuration d'un concentré gravimétrique de minerai métallique. Les tonnages à traiter sont faibles et de l'ordre de grandeur des débits solides acceptés par une table et la stratification qui s'opère dans les interriffles n'a que peu d'action sur des éléments de densités à peu près égales.

D'ailleurs, la consommation d'énergie est faible, la consommation d'eau particulièrement réduite si l'on recycle les eaux de traitement (5 m³/t). Aussi peut-on de nos jours considérer la flottation sur table comme le complément possible d'une préconcentration en région aride, ce genre de préconcentration pouvant se réaliser sans eau, avec les techniques actuelles de concassage sélectif et d'épuration pneumatique.

Si l'on cherche par contre la vocation de la *flottation pelliculaire*, on trouve des possibilités considérables : c'est un procédé de flottation qui permet de traiter des particules de dimensions égales à 1 ou 2 mm. Il est donc tout indiqué pour le traitement de minerais sédimentaires oolithiques de fer ou de phosphate. Ces minerais sont en effet très fragiles et exigent un broyage modéré si l'on veut pouvoir récupérer facilement l'élément de valeur représenté par les oolithes.

L'exemple du minerai de fer est probant : une flottation en cellules de la gangue nécessite un broyage de l'ordre de 300 microns. A partir de 400 microns, on arrive à la destruction partielle des oolithes qui sont très fragiles. Il résulte de cette destruction une production de fines et les récupérations en cellules sont assez médiocres.

Si l'on pense s'orienter vers un enrichissement par flottation de ce minerai, on peut être conduit à opérer un broyage à une maille de l'ordre de 1 000 ou 1 500 microns, quitte à obtenir des mixtes minéralogiques pour préserver les oolithes. A de pareilles dimensions, seule la flottation pelliculaire est capable d'apporter une solution par le procédé de flottation.

— La consommation d'acides gras est relativement élevée, mais elle peut être considérablement abaissée par l'élimination des sels solubles de calcium.

— Les débits des appareils travaillant en flottation pelliculaire sont très faibles, et cette remarque est la principale objection à l'emploi de tables dans une installation qui traiterait des milliers de tonnes par jour.

Cependant, il semble que certains espoirs dans la concentration du minerai lorrain soient permis avec le procédé de flottation pelliculaire, appliqué sur des appareils comme les bandes sans fin ou les couloirs d'alluvionnement.

Manuscrit reçu le 15 janvier 1961.

BIBLIOGRAPHIE

- ADAM, N.K. et JESSOP, G. (1925). — Angles of contact and polarity of solid surfaces. *J. chem. Soc.*, London, 127, pp. 1863-1868.
- ALLAN, J. C. (1952). — Sulphides removal by table flotation from a wolfram and tin ore in Portugal. *B.I.M.M.*, dec., p. 81.
- BATES, W. A. (1952). — Agglomerate tabling of tungsten ores. *U.S. Pat.*, 2.607.479, aug.
- BAVAY (Procédé) (1907 et 1909). — *U.S. Pat.*, 864.597 et 912.783.
- BOREL, E., DELTHEIL, R. et HURON, R. (1957). — Probabilités et erreurs. Coll. A. Colin, Paris.
- BOYARD, G. (1956). — Application d'un plan factoriel de travail à la laverie de Touissit. *Rev. Industr. Min.*, Saint-Etienne.
- BRUYN, P. de (1955). — Flottation of quartz by cationic collectors. *Min Eng.*, New-York, march.
- CHAPMAN, G. A. et LITTLEFORD, J. W. (1934). — *U.S. Pat.*, 1.968.008.
- COGHILL, W. H., VANEY, F. D. DE, CLEMMER, J. B. et COOKE, S.R.B. (1935). — Beneficiation of potash ores (Carlsbad, New Mexico). *U.S. Bur. Mines*, Rept. Inv., Washington, 3271.
- COOKE, S.B.R. (1949). — The flotation of quartz using calcium ion as activator. *A.I.M.E. Trans.*, New-York, 184, pp. 306-309.
- CRAVEN, C.A.U. (1954). — Statistical Estimation of the Accuracy of Assaying. *B.I.M.M.*, sept., n° 574.
- DARMOIS, G. (1952). — Statistiques et Application. Coll. A. Colin, Paris.
- DAVIS, F. T. et DORENFELD, A.C. (1953). — Magma Copper uses factorial design for better testing. *Eng. Min. J.*, oct., pp. 97-99.
- DIENER, F.P., CLEMMER, J.B. et COOKE, S.R.B. (1935). — Beneficiation of raw materials by agglomerate tabling. *U.S. Bur. Mines*, Rept. Inv., Washington, march, 3427.
- DORENFELD, A.C. (1952). — A new way to get better results, save money in mill testing. *Eng. Min. J.*, oct., pp. 78-82.
- FREUD, B. B. et FREUD, H. Z. (1930). — A theory of the ring method for the determination of surface tension. *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, pp. 1772-1782.
- GAUDIN, A. M. et SPEDDEN, H. R. (1942). — Flotation microscopy of some cuban manganese ore. *A.I.M.E. Trans.*, New-York, Techn. Publ. 1451.
- GAUDIN, A. M. et BLOECHER, Jr.F.W. (1950). — Adsorption on quartz of dodecylamine ions. *A.I.M.E. Trans.*, New-York, pp. 499-505.
- GAUDIN, A. M. et CHANG, C. S. (1952). — Adsorption on quartz from an aqueous solution of barium and laurate ions. *Min. Eng.*, n° 4, pp. 193-201, *A.I.M.E. Trans.*, New-York, Techn. Publ., 3244 B.
- GAUDIN, A. M. (1957). — Flotation. Mc. Graw Hill Book Company Inc., 2nd Ed.
- HEWETT, L. F. et HEINRICHS, E. — Agglomerate tabling. *U.S. Pat.*, 2.536.986.
- MACK, G. L., (1936). — The determination of contact angles from measurements of the dimensions of small bubbles and drops. *J. Phys. Chim.*, 40, pp. 159-167.
- MACQUISTEN (Procédé) (1907). — *U.S. Pat.*, 865.194, 865.195, 865.260.
- MICHELL, F. B. (1945). — Table Flotation. *Min. Magazine*, dec.
- MICHELL, F. B. (1950). — The practice of mineral dressing, pp. 217-218.
- MONJALLON, A. (1954). — Introduction à la méthode statistique. Ed. Vuibert, Paris.
- MORROW, J. G. (1952). — Adsorption of dodecylammonium acetate on hematite and sphalerite. *Thesis*, Massachusetts Institute of Technology.
- MOTHES, M. J. (1952). — Techniques modernes de contrôle des fabrications. Ed. Dunod, Paris.
- NORMAN, J. E. et O'MEARA, R. G. (1951). — Froth flotation and agglomerate tabling of micas. *U.S. Bur. Mines*, Rept. Inv., Washington, 3558.
- O'MEARA, R. G. et PAMPLING, J. W. (1932). — Selective oiling and table concentration of phosphate sands in the land-pebble District of Florida. *U.S. Bur. Mines*, Washington, Rept. Inv., 3195, pp. 1-6.

- O'MEARA, R. G., NORMAN, J. E. et HAMMOND, W. E. (1939). — Froth flotation and agglomerate tabling of feldspars. *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 18, pp. 286-292.
- PETERSEN, W. (1938). — La flottation. Ed. Dunod, Paris.
- PHILIPPOF, W., COOKE, S.R.B. et CALDWELL, D. E. (1952). — Contact angles and surface coverage. *Min. Eng.*, New-York, pp. 283-286.
- SMITH, D. I., O'MEARA, R. G. et MC VAY, T. N. (1940). — Concentration of a feldspathic waste in a Titanium Mine (Roseland, Virginia). *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, nov., pp. 339-340.
- SUTHERLAND, K. L. et WARK, I. W. (1955). — Principles of Flotation.
- TAGGART, A. F., TAYLOR, T. C. et INCE, C. R. (1930). — Experiments with flotation reagents. *A.I.M.E. Trans.*, New-York, n° 87, pp. 285-386.
- TAGGART, A. F. (1948). — Handbook of mineral dressing. 12-50.
- WARK, I. W et COX, A. B. (1934). — Principles of Flotation. Experimental study on the effect of xanthates on contact angles at mineral surfaces. *A.I.M.E. Trans.*, New-York, pp. 189-244.
- WILLIAMS, J. C. (1946). — Cationic flotation of cement rock. *Mining Technology*, n° 10, 5 p.
- WOOD (Procédé) (1914). — *U.S. Pat.*, 1.088.050.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

*Relation entre la morphologie des espèces minérales
et leur comportement dans la comminution*

VU ET APPROUVÉ,

Nancy, le 18 avril 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences

E. URION

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,

Nancy, le 18 avril 1958

Le Recteur de l'Académie de Nancy :

G. MAYER

par Pierre BLAZY ⁽¹⁾

(1) Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Nancy. Chef de la Station d'Essais et de Concentration

